

Minderung rohmaterialbedingter SO<sub>2</sub>-Emissionen  
in der Zementindustrie

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Torsten Seidler  
aus Hannover

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2005

Vorsitzender der Promotionskommission:  
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. A. Wolter  
1. Berichterstatter: Dr. M. Schneider

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1998 bis 2004 im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt. Dem Verein Deutscher Zementwerke e. V. und seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung der Arbeit und die Möglichkeit, die Ergebnisse der Untersuchungen für eine Dissertation zu nutzen.

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Dr. rer. nat. M. Schneider. Ihm, Herrn Dr. rer. nat. H.-M. Sylla, Frau Dr.-Ing. E. Schäfer sowie Herrn Dr.-Ing. V. Hoenig gilt mein Dank für die wertvollen Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen. Für die Übernahme des Referats und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter, TU Clausthal.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstituts, insbesondere denen der Abteilungen Umwelt- und Betriebstechnik sowie der Zementchemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe bei der Versuchsdurchführung.

Den Mitarbeitern der Abteilung TPT des Holcim Group Support Ltd möchte ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während der Ausarbeitung dieser Dissertation danken.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V. (AiF) hat einen Teil der Arbeit mit Forschungsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft finanziert. Ihr sei hierfür gedankt.

Düsseldorf, Februar 2005

*Torsten Seidler*

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>3</b>
2.1	Schwefeleintrag in das Ofensystem	3
2.1.1	Schwefeleintrag über die Rohstoffe	3
2.1.2	Schwefeleintrag über die Brennstoffe	4
2.1.3	Schwefeleintrag über die Sekundärstoffe	5
2.2	Brenngutreaktionen	6
2.3	Brennverfahren	7
2.3.1	Zyklonvorwärmanlagen	7
2.3.2	Rostvorwärmanlagen	8
2.4	Stoffkreisläufe	9
2.4.1	Äußere Stoffkreisläufe und SO <sub>2</sub> -Emissionen	10
2.4.1.1	Reaktionen im Zyklonvorwärmer	11
2.4.1.2	Reaktionen im Rostvorwärmer	13
2.4.1.3	Reaktionen in nachgeschalteten Anlagenteilen	14
2.4.2	Innerer Stoffkreislauf	14
2.4.2.1	Reaktionen in der Sinterzone und im Calcinationsbereich	15
2.5	Maßnahmen zur Minderung von SO <sub>2</sub> -Emissionen	16
2.5.1	Primärmaßnahmen zur SO <sub>2</sub> -Minderung	17
2.5.2	Sekundärmaßnahmen zur SO <sub>2</sub> -Minderung	18
2.6	Einfluss der SO <sub>2</sub> -Minderung auf die Kreislauftsituation	21
<b>3</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Laborversuche</b>	<b>24</b>
4.1	Umfang und Ziel der Untersuchungen	24
4.2	Beschreibung der Versuchsanlage und der Messtechnik	25
4.3	Analyseverfahren	26
4.3.1	Nasschemische Untersuchungen zur Bestimmung der Schwefelspezies	26
4.3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	27
4.3.3	Mineralogische Charakterisierung	28
4.3.4	Untersuchung der Verteilung der Schwefelverbindungen im Ofenmehl	28
4.3.5	Untersuchung der Zersetzung der Ofenmehlbestandteile	29
4.4	Vorversuche	29
4.5	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus leichtflüchtigen Schwefelverbindungen	30
4.5.1	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Pyrit	30
4.5.2	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Magnetkies	32
4.5.3	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Calciumsulfit	34
4.6	Einbindung von SO <sub>2</sub> durch verschiedene Ofenmehlbestandteile	37
4.6.1	Calciumcarbonat	38
4.6.2	Calciumoxid	39
4.6.3	Calciumhydroxid	40
4.6.4	Magnesiumoxid	41
4.6.5	Ammoniumcarbonat	41
4.6.6	Manganoxid	42
4.7	Untersuchungen an Ofenmehlen	43

4.7.1	Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ofenmehle	44
4.7.2	SO <sub>2</sub> -Freisetzungsraten verschiedener Ofenmehle	44
4.7.3	SO <sub>2</sub> -Freisetzungsprofile verschiedener Ofenmehle	45
4.7.4	Verteilung der Sulfide in den Ofenmehlen	46
4.7.5	Einfluss organischer Komponenten auf die SO <sub>2</sub> -Freisetzung	50
4.7.6	Einfluss der Gasatmosphäre auf die SO <sub>2</sub> -Freisetzung	53
4.7.6.1	Schwefeldioxid	53
4.7.6.2	Wasserdampfpartialdruck	54
4.7.7	Einfluss der Temperatur auf das SO <sub>2</sub> -Freisetzungsverhalten	55
4.8	Zusammenfassung der Laborversuchsergebnisse	58
<b>5</b>	<b>Betriebsversuche</b>	<b>60</b>
5.1	Umfang der Untersuchungen	60
5.2	Versuchsdurchführung	61
5.2.1	Feststoffprobenahme und -analyse	61
5.2.2	Gasanalyse	61
5.3	Bilanzierung von Zementdrehofenanlagen	62
5.3.1	Erstellen von Bilanzen an Zementdrehofenanlagen	62
5.3.2	Bilanzen von Anlagen mit Zyklonvorwärmer	63
5.3.2.1	Äußere Schwefelbilanzen	64
5.3.2.2	Innere Schwefelbilanzen	65
5.3.3	Bilanzen von Anlagen mit Rostvorwärmer	66
5.3.4	SO <sub>2</sub> -Freisetzungsgrad aus dem Vorwärmer	67
5.4	Untersuchungen zur Reaktion des Schwefels im Vorwärmer	68
5.4.1	Profilmessungen in Anlagen mit Zyklonvorwärmer	68
5.4.2	Einflussgrößen auf die SO <sub>2</sub> -Einbindung in den oberen Zyklonstufen	71
5.4.3	Profilmessungen in Anlagen mit Rostvorwärmer	74
5.5	Untersuchungen zur SO <sub>2</sub> -Einbindung in nachgeschalteten Anlagenteilen	77
5.5.1	Verdampfungskühler	77
5.5.2	Rohmühle	80
5.5.2.1	Schwefelanreicherung in verschiedenen Kornfraktionen	83
5.5.3	Kohlemahlanlage	84
5.5.4	Hüttensandtrocknung	85
5.5.5	Elektrofilter	87
5.5.6	Gewebefilter	89
5.6	Zusammenfassung der Betriebsversuchsergebnisse	92
<b>6</b>	<b>Diskussion der Untersuchungsergebnisse</b>	<b>94</b>
6.1	Stoffliche Einflussgrößen auf die SO <sub>2</sub> -Freisetzung	94
6.2	Betriebstechnische Einflussgrößen auf die SO <sub>2</sub> -Freisetzung	96
6.3	Potentiale zur SO <sub>2</sub> -Einbindung in nachgeschalteten Anlagenteilen	97
6.4	Einfluss von SO <sub>2</sub> -Minderungsmaßnahmen auf die Kreislautsituation	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>102</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>106</b>

## 1 Einleitung

Beim Klinkerbrennprozess handelt es sich um einen Stoffumwandlungsprozess, bei dem das Rohmaterial von Umgebungstemperatur auf ca. 900 °C vorgewärmt und anschließend in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von bis zu 1450 °C zu Klinker gebrannt wird. Dabei wird Schwefel über das Rohmaterial, die Brennstoffe sowie ggf. über Sekundär- bzw. Korrekturstoffe in das Ofensystem eingetragen. Aufgrund der im Gegenstrom geführten Stoffströme von Brenngut und Verbrennungsgas sowie von Verdampfungs- und Kondensationsprozessen bilden sich in der Ofenanlage Schwefelkreisläufe aus, deren Höhe von der Rohmaterial- und Brennstoffzusammensetzung sowie von verschiedenen verfahrenstechnischen und betrieblichen Einflussgrößen abhängt.

Der in das Ofensystem eingebrachte Schwefel wird größtenteils über den Klinker, teilweise jedoch auch gasförmig als SO<sub>2</sub>-Emission aus dem System ausgetragen. Zementwerke unterliegen immissionschutzrechtlich der "Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft" (TA Luft). In der TA Luft von 2002 wurde ein allgemeiner Emissionsgrenzwert für SO<sub>2</sub> von 350 mg/m<sup>3</sup> festgelegt [TAL 02]. Kommen neben Regelbrennstoffen auch Abfallbrennstoffe („Sekundärbrennstoffe“) zum Einsatz, gilt grundsätzlich die 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (17. BImSchV) [BIS 03]. Gemäß dieser Verordnung ist beim Einsatz von Sekundärbrennstoffen ein Grenzwert für SO<sub>2</sub> von 50 mg/m<sup>3</sup> als Tagesmittelwert einzuhalten. Für rohmaterialbedingte Emissionen sehen sowohl die 17. BImSchV als auch die TA Luft Ausnahmeregelungen vor. Dies bedeutet, dass für Zementwerke, die Rohstoffe mit erhöhten Gehalten leichtflüchtiger Schwefelverbindungen verarbeiten, ein höherer Grenzwert beantragt werden kann. Die geforderten SO<sub>2</sub>-Emissionsgrenzwerte wurde in einigen Werken insbesondere beim Betrieb ohne Abgasverwertung überschritten. Um die behördlich festgelegten Grenzwerte für SO<sub>2</sub>-Emissionen einhalten zu können, sind in diesen Werken sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen einzusetzen.

Für die Zementindustrie wurde im Rahmen der europäischen IVU-Richtlinie (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) ein sogenanntes BREF-Dokument erarbeitet (Best Available Techniques Reference, BREF). Hierin sind sogenannte „Beste Verfügbare Techniken“ (BVT) definiert, die u.a. die einzusetzenden Verfahren zur Minderung von SO<sub>2</sub>-Emissionen beschreiben. Als Emissionsniveau, das mit diesen Techniken für SO<sub>2</sub> erreicht werden kann, sind 200 bis 400 mg/m<sup>3</sup> angegeben. Je nach Ausgangsniveau der SO<sub>2</sub>-Konzentration sind unterschiedliche BVT-Minderungstechniken erforderlich, die einen unterschiedlichen Wirkungsgrad aufweisen (Bild 1.1). Für ein Ausgangsniveau von 400 bis 1200 mg/m<sup>3</sup> wird das Trockenadditivverfahren empfohlen, bei dem Kalkhydrat zum Ofenmehl oder in das Rohgas gegeben wird. Für Ausgangsniveaus deutlich höher als 1200 mg/m<sup>3</sup> werden sekundäre Verfahren, wie der Nasswäscher oder das Trockenadditivverfahren mit einer zirkulierenden Wirbelschicht genannt. Derartig hohe Ausgangsniveaus liegen in einigen wenigen Zementwerken im europäischen Ausland vor. Bei den in deutschen Zementwerken auf-

tretenden Gehalten an leichtflüchtigen Schwefelverbindungen in den Rohstoffen reicht das Trockenadditivverfahren aus, um ein Emissionsniveau von  $400 \text{ mg/m}^3$  zu unterschreiten [IPP 01].

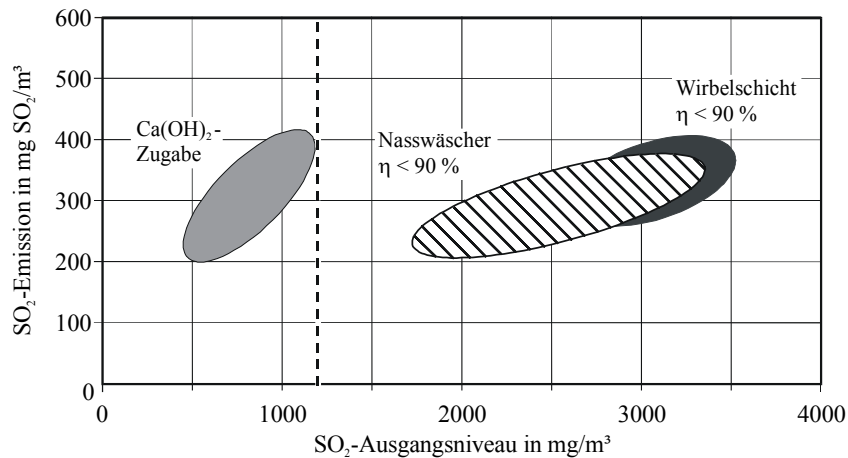


Bild 1.1: Potentiale sekundärer SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen [SCH 00]

Eine Übersicht über die für die Minderungsverfahren anzusetzenden Kosten gibt Tafel 1.1. Für das Trockenadditivverfahren müssen demnach als Gesamtkosten 0,13 bis 0,46 €/t Klinker veranschlagt werden, während für Nasswäscher 1,5 bis 2,7 €/t Klinker und für das Wirbelschichtverfahren 3,2 bis 3,4 €/t Klinker anzusetzen sind.

Um die Kosten für diese Verfahren senken zu können, ist eine Optimierung des Anlagenbetriebes hinsichtlich der Einbindung von rohmaterialbedingtem SO<sub>2</sub> während des Klinkerbrennprozesses erforderlich. Hierfür ist eine genaue Kenntnis der Reaktionen des Schwefels in der Drehofenanlage unerlässlich. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die für die SO<sub>2</sub>-Einbindung in Frage kommenden Reaktionen und die Einbindungspotentiale in einzelnen Anlagenteilen zu erfassen. Ferner waren die Auswirkungen primärer und sekundärer SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen auf die Kreislagsituation zu beurteilen.

Tafel 1.1 Kosten von SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen [IPP 01]

Verfahren	Investitionskosten		Betriebskosten [€/t Kl]	Gesamtkosten [€/t Kl]
	total [10 <sup>6</sup> €]	spezifisch [€/t Kl]		
Trockenadditivverfahren	0,2 – 0,3	0,03 – 0,05	0,1 – 0,4	0,13 – 0,46
Nasswäscher	6 – 10	1 – 1,6	0,5 – 1	1,5 – 2,7
Wirbelschicht	11	1,8	1,4 – 1,6	3,2 – 3,4

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Schwefeleintrag in das Ofensystem

Der Eintrag des Schwefels in die Ofenanlage erfolgt mit den Roh- und Brennstoffen. Dabei kann die Menge sowie die Bindungsform des Schwefels in den Stoffen variieren. Aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der einzelnen Schwefelspezies und der unterschiedlichen Zugabestellen kann sich dieses in unterschiedlichem Maße auf die Kreislauf- und Emissionssituation auswirken.

#### 2.1.1 Schwefeleintrag über die Rohstoffe

Das für den Klinkerbrennprozess eingesetzte Rohmaterial besteht im wesentlichen aus Kalkstein und Ton oder deren natürlichem Gemisch, dem Mergel. Dazu kommen sogenannte Korrekturstoffe, wie z. B. Sand oder Eisenoxidträger. Der in den Stoffen enthaltene Schwefel ist vorwiegend anorganisch als Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oder als Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) gebunden. Der überwiegende Teil der sulfidischen Schwefelverbindungen liegt als Eisendisulfid ( $\text{FeS}_2$ ) in den Modifikationen Pyrit und Markasit vor. Bei den Sulfatmineralen handelt es sich im Wesentlichen um Gips, Anhydrit, Schwerspat und seltener um Alkalisulfate [SPR 64]. Im Ton können zusätzlich organische Schwefelverbindungen vorkommen. Die verschiedenen Kalksteinlagerstätten unterscheiden sich je nach geologischer Herkunft hinsichtlich der Bindungsform und Menge des enthaltenen Schwefels. In den letzten Jahren werden darüber hinaus verstärkt sekundäre Rohstoffe eingesetzt, die natürliche Rohstoffe substituieren. Diese Stoffe enthalten in der Regel ebenfalls Schwefel in unterschiedlichen Bindungsformen und Mengen (vgl. Kap. 2.1.3).

Tafel 2.1 gibt einen Überblick über die Gesamtschwefelgehalte sowie die Bindungsform des Schwefels in den einzelnen Zementrohstoffen aus unterschiedlichen Lagerstätten [VDZ 03, RIC 60]. Die Gesamtschwefelgehalte der Kalke liegen demnach zwischen 0,04 (Muschelkalke) und 0,42 M.-%  $\text{SO}_3$  (Jurakalke). Der größte Anteil des Schwefels liegt dabei in sulfidischer Form vor. Die Sulfidgehalte in Ofenmehlen stammen jedoch nicht in allen Zementwerken ausschließlich aus dem Kalkstein. Auch bestimmte Tone können erhöhte Sulfidgehalte aufweisen. Untersuchungen von [RIC 60] an 67 Tonen und Tonschiefern ergaben für den Gesamtschwefelgehalt dieser Proben einen Durchschnittswert von 0,6 M.-%  $\text{SO}_3$ . Davon lagen rd. 80 % des Schwefels in Form von Sulfiden vor. Bei Kalkmergeln ist zwar ein Zusammenhang zwischen Kalk- und Sulfidgehalt festzustellen, allerdings bestehen deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Lagerstätten [VDZ 03].

Tafel 2.1: Mittlerer Schwefelgehalt in Zement-Rohstoffen [VDZ 03, RIC 60]

Rohstoff	Anzahl der untersuchten Proben	Gesamt-schwefel	davon	
			Schwefel als $S^{2-}$	Schwefel als $SO_4^{2-}$
			M.-% $SO_3$	
Devonkalke	32	0,25	0,23	0,02
Muschelkalke (S-Hannover)				
Wellenkalk	1	0,04	0,02	0,02
Trochitenkalk	1	0,06	0,01	0,05
Ceratitenkalk	1	0,10	0,01	0,09
Jurakalke	45	0,42	0,33	0,09
Kreidekalke	16	0,25	0,22	0,03
Tone und Tonschiefer	67	0,56	0,43	0,13

Entsprechend den Schwefelgehalten in den Rohstoffen unterscheidet sich auch der Schwefelgehalt in den Ofenmehlen deutlich. Bild 2.1 zeigt die Gesamtschwefel- und Sulfidgehalte von Ofenmehlen verschiedener Zementwerke sowie die jeweilige Schwankungsbreite in den  $SO_3$ -Gehalten der Ofenmehle. Wie in den Rohstoffen überwiegt auch in den Ofenmehlen der in sulfidischer Form gebundene Schwefel. Auffällig sind die hohen Schwankungen im Schwefelgehalt der Ofenmehle in den einzelnen Zementwerken. Dieses deutet auf teils erhebliche Inhomogenitäten der Schwefelverteilung in den Lagerstätten hin. Der z. T. große Unterschied zwischen dem Gesamtschwefel- bzw. Sulfidgehalt der Rohstoffe und der Ofenmehle, z. B. des Muschelkalks und Ofenmehlen, die unter Verwendung dessen hergestellt wurden, ist vermutlich auf einen Sulfideintrag über die Tonkomponente zurückzuführen.

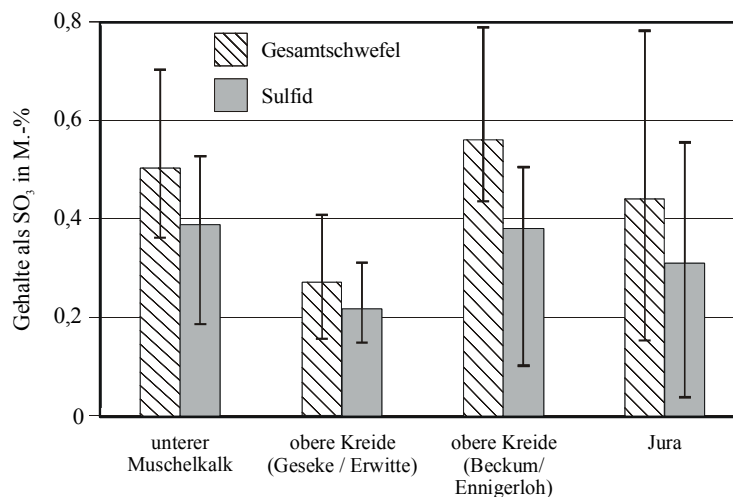


Bild 2.1: Mittlere Gesamtschwefel- und Sulfidgehalte sowie Schwankungsbreite des Schwefelgehalts verschiedener Ofenmehle [VDZ 03]

### 2.1.2 Schwefeleintrag über die Brennstoffe

Die hauptsächlich verwendeten Regelbrennstoffe Steinkohle, Braunkohle, schweres Heizöl und Petrolkoks enthalten Schwefel in anorganischer und organischer Bindungsform. Organisch gebundener Schwefel ist Bestandteil der organischen Matrix der Brennstoffe, anorganischer Schwefel ist überwie-



gend Teil der nicht brennbaren mineralischen Bestandteile der Brennstoffe. Tafel 2.2 gibt einen Überblick über die Schwefelgehalte verschiedener fester und flüssiger Regelbrennstoffe. Die Schwefelgehalte von Steinkohlen liegen demnach in einem Bereich von ca. 0,4 – 1,3 M.-% S. Braunkohle kann Schwefelgehalte von bis zu 4 M.-% S aufweisen, Petrolkoks von bis zu 8 M.-% S. Die Schwefelgehalte flüssiger Brennstoffe wie z. B. Heizöl liegen je nach Art bei bis zu 2,8 M.-% S.

Tafel 2.2: Schwefelgehalte von Regelbrennstoffen [VDZ 03]

Brennstoff			Schwefelgehalt
Art		Herkunft / Bezeichnung	M.-% S wf*
Fest	Steinkohle	Ruhr	0,7 – 1,3
		Polen	0,6 – 1,0
		Australien	0,5 – 0,8
		Südafrika	0,6 – 1,0
		Venezuela	0,4
	Braunkohle	Rheinland	0,5
		Lausitz	0,4 – 0,8
		Sachsen-Anhalt	3,0 – 4,0
	Petrolkoks		2,5 – 8,0
Flüssig	Heizöl	S	< 2,8
		SA	< 1,0
		C	0,4 – 0,9

\*wf = wasserfrei

### 2.1.3 Schwefeleintrag über die Sekundärstoffe

Neben natürlichen Rohstoffen können auch sekundäre Rohstoffe wie z. B. Kalkschlämme, Gießereialtsande und Flugaschen zum Einsatz kommen [SPR 92, VDZ 04]. Die Anforderungen, die an die stoffliche Zusammensetzung eines Sekundärrohstoffs gestellt werden, hängen in erster Linie von der vorgegebenen Rohstoffsituation in der Lagerstätte eines Zementwerks ab. Auch die fossilen Brennstoffe werden heutzutage vermehrt durch Sekundärbrennstoffe beim Klinkerbrennprozess ersetzt. Der Anteil an Sekundärbrennstoffen am gesamten Brennstoffenergieverbrauch der deutschen Zementindustrie betrug im Jahr 2003 etwa 38 % [VDZ 04]. Zum Einsatz kommen in erster Linie Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfälle, Tiermehl, Altreifen und Altöl, in geringerem Maße Bleicherden, Altholz, Kunststoffabfälle und aufbereitete Fraktionen von Hausmüll. Alle diese Stoffe können ebenfalls Schwefel enthalten und somit zum Schwefelhaushalt der Ofenanlagen beitragen.

Tafel 2.3 zeigt eine Zusammenstellung der Schwefelgehalte sowie deren Bindungsformen in verschiedenen Sekundärstoffen, die in der Zementindustrie als Roh- und Brennstoffersatz Verwendung finden. Aus der Tafel wird deutlich, dass die jeweiligen Stoffe sehr unterschiedliche Schwefelgehalte aufwei-

sen können. Diese liegen teils im Bereich der Regeleinsatzstoffe, aber teils auch deutlich höher. Beim Einsatz dieser Stoffe ist der veränderte Gesamteintrag von Schwefel, dessen Bindungsform sowie der Zugabeort zu berücksichtigen.

Tafel 2.3: Schwefelgehalte von Sekundärstoffen [VDZ 03]

Sekundärstoff		Gesamtschwefel	davon	
			Sulfid	Sulfit
		M.-% SO <sub>3</sub>		
Rohstoffe	Steinkohlenflugasche	0,2 – 9,7	0,7 – 1,9 0,01 – 0,03	4,2 – 29,2
	Braunkohlenflugasche	5,7 – 35,6		
	Kiesabbrand	2,0 – 6,0		
	Walzzunder	0,01 – 0,03		
	Kalkschlamm	2,3		
		M.-% S		
Brennstoffe	Altöl	0,2 – 0,7	0,2 – 2  0,8	
	Altreifen	1,3 – 2,2		
	Produktionsreststoffe/Gewerbeabfälle	0,1 – 2,0		
	Altholz	0,1 – 0,7		
	aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen	0,2 – 0,8		
	Bleicherde	0,5 – 2,0		
	Säureharz	10 – 17		
	RC-Öl	0,8		

## 2.2 Brenngutreaktionen

Beim Vorwärmen des Brennguts verdampft bei Temperaturen bis 100 °C das physikalisch anhaftende Wasser. Chemisch in den Bestandteilen des Rohmehls gebundenes Wasser wird bei Temperaturen von 300 bis zu 700 °C freigesetzt. Dabei werden die Tonminerale zersetzt und bilden reaktives Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>. In Gegenwart von SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beginnt die Entsäuerung des Kalksteins bereits bei 550 bis 600 °C. Hierbei wird Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) zu Calciumoxid (CaO) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) zersetzt. Die Gleichgewichtstemperatur dieser Reaktion liegt bei üblicher Abgaszusammensetzung in einem Temperaturbereich von 820 bis 850 °C.

Bei Temperaturen oberhalb von 550 °C beginnt die Bildung von Zwischenprodukten wie Calciumaluminat (CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), Dicalciumferrit (C<sub>2</sub>F) und Calciumaluminatferriten (C<sub>2</sub>(A,F)). Oberhalb von 700 °C reagieren CaO und aktiviertes SiO<sub>2</sub> zu Dicalciumsilikat (C<sub>2</sub>S). Bei Temperaturen über 1300 °C nimmt das gebildete C<sub>2</sub>S weiteres CaO auf und bildet bis zum nahezu vollständigen Verbrauch des vorliegenden CaO Tricalciumsilikat (C<sub>3</sub>S). Die Calciumaluminat- und Ferritverbindungen gehen im Temperaturbereich von 1250 bis 1350 °C in die Schmelzphase über. Beim Abkühlen des Klinkers kristallisieren daraus Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A) und Calciumaluminatferrit (C<sub>4</sub>AF) aus [LOC 00]. Bei der Kühlung des Klinkers kann dieser Prozess zu einer teilweisen Resorption des gebildeten C<sub>3</sub>S führen, da das CaO bei höheren Aluminiumgehalten in der Schmelze nicht für die vollständige Bildung von C<sub>3</sub>A ausreicht. Die Resorption kann durch eine schnelle Kühlung des Klinkers weitgehend ver-

mieden werden. Bei schneller Klinkerkühlung kristallisieren Tricalciumaluminat und Calciumaluminatferrit feinkörnig. Hierdurch werden günstige Mahleigenschaften des Klinkers sowie ein geringer Wasseranspruch des Zements erreicht [SYL 75, LOC 78, SYL 78, SPR 85].

Der überwiegende Teil des mit den Roh- und Brennstoffen eingetragenen Schwefels wird im Klinker als Alkalisulfat eingebunden [SPR 64; SPR 82]. Im Normalfall erfolgt somit ein Austrag des Schwefels aus dem Ofensystem zu 88 bis 100 % in Form von Alkalisulfaten [SPR 64]. In der Sinterzone liegen die Alkalisulfate sowie die Aluminate und Aluminatferrite als nicht mischbare Schmelzphasen vor. Im Klinkergefüge liegen aufgrund der gegenüber den Aluminaten und Aluminatferriten geringeren Kristallisationstemperatur der Alkalisulfate die Alkalisulfate i.d.R. als Zwickelfüllungen und auf Porenoberflächen vor [SAK 81].

## *2.3 Brennverfahren*

88,3 % der in der Bundesrepublik Deutschland genehmigten Klinkerproduktion erfolgt nach dem Trockenverfahren in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmern, 10,8 % nach dem sogenannten Halbtrockenverfahren in Öfen mit Rostvorwärmer (Lepolöfen). Das Nassverfahren, bei dem das Rohmaterial dem Ofen als Schlamm mit über 30 M.-% Wasseranteil aufgegeben wird, wurde während der 60er und 70er Jahre auf das kostengünstigere und energiesparendere Trockenverfahren mit Zyklonvorwärmer umgestellt. 0,9 % der genehmigten Klinkerproduktion entfallen in der Bundesrepublik auf Schachttöfen [BDZ 03, VDZ 04]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Betriebsversuche wurden an Zyklonvorwärmer- und Rostvorwärmeranlagen durchgeführt. Im Folgenden wird das Funktionsprinzip dieser Anlagentypen erläutert.

### *2.3.1 Zyklonvorwärmeranlagen*

Neue Ofenanlagen werden praktisch ausschließlich als Zyklonvorwärmeröfen mit Calcinator, Tertiärluftleitung und Rostkühler gebaut. Die Drehofenanlagen können im Vergleich zu Anlagen gleicher Leistung ohne Calcinator kleiner dimensioniert und dadurch kostengünstiger errichtet und betrieben werden [VDZ 02]. Die Zyklonvorwärmer, die je nach Klinkerkapazität der Ofenanlage in ein- oder mehrsträngiger Ausführung gebaut werden, bestehen aus vier bis sechs Zyklon- oder Wirbelkammerstufen, die in 50 bis 120 m hohen Türmen übereinander angeordnet sind und vom Abgas im Gegenstrom von unten nach oben durchströmt werden (s. Bild 2.2).

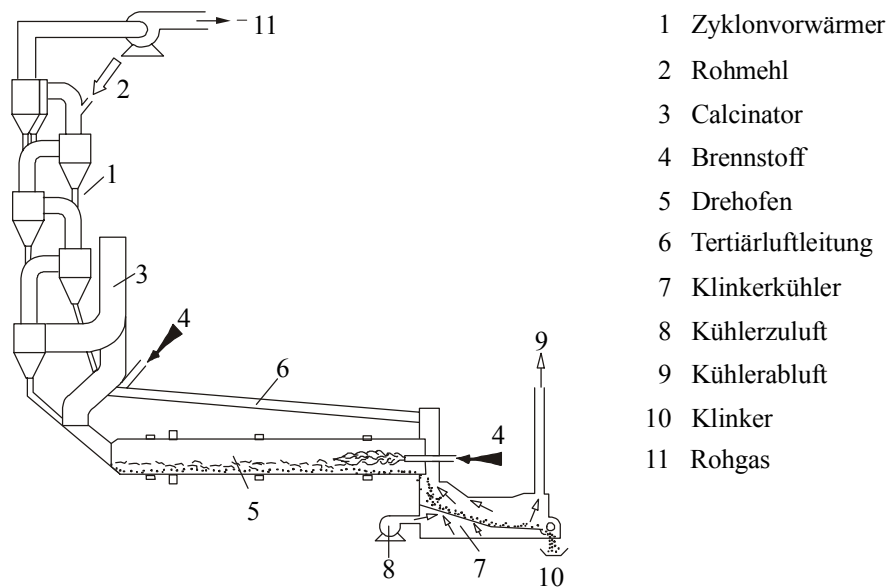


Bild 2.2: Schematische Darstellung einer Zementdrehhofenanlage mit Zyklonvorwärmer [VDZ 02]

Die in den Anlagen eingesetzten Rohstoffe werden nach dem Abbau homogenisiert, vorzerkleinert und in Kugel- oder Wälzmühlen gemahlen. Im Verbundbetrieb der Ofenanlage mit der Rohmühle kommt es zu einer Vermischung des Rohgasstaubs mit dem Mahlgut. Häufig erfolgt eine Zugabe verschiedener Prozessstäube vor der Aufgabe der Rohstoffe in die Ofenanlage. Im Direktbetrieb handelt es sich dabei vorwiegend um den im Abgasfilter abgeschiedenen Rohgasstaub. Das Rohmehl wird im Steigschacht zwischen den oberen beiden Zyklonstufen aufgegeben und in der Strömung schwebend auf die örtliche Gastemperatur erhitzt. Im Zyklon wird es vom Gas getrennt und in die darunter liegende Stufe abgeschieden. Nach [VOS 71] erfolgt die Wärmeübertragung zwischen Gas und Feststoff zum überwiegenden Teil bereits in der Gassteigleitung. Im nachfolgenden Zyklon findet der abschließende Temperatúrausgleich statt. Dieser Vorgang wiederholt sich in jeder Stufe bei jeweils höheren Temperaturen. Dabei wird der größte Teil des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins in den unteren Zyklonstufen entsäuert. Die Restentsäuerung findet in einem Calcinator oder in der Calcinerzone des Drehofens statt. Für die Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer sind die Brenngut- und Gasverweilzeiten von Bedeutung. Nach [STR 87] beträgt die Verweilzeit des Ofenmehls im Vorwärmer ca. 50 s und damit ca. 7 bis 9 Sekunden pro Zyklonstufe. Die Gasverweilzeiten im Vorwärmer betragen demgegenüber ca. 20 s. Das Abgas verlässt den Vorwärmer je nach Anzahl der Zyklonstufen mit einer Temperatur von 280 bis 350°C. In Ausnahmefällen erreicht das Rohgas Temperaturen von ca. 400 °C.

### 2.3.2 Rostvorwärmeranlagen

Ofenanlagen mit Rostvorwärmer („Lepol“-Öfen) werden mit Granalien beschickt. In Deutschland arbeiten diese Anlagen nach dem Halbtrockenverfahren, bei dem Granalien aus Rohmehl und Wasser auf Granuliertellern hergestellt werden. Die Granalien enthalten ca. 12 – 14 M.-% Wasser. Das Brenngut wird dem Drehrohr über ein Wanderrost zugeführt und dabei von den Abgasen im Querstrom in

einer Trockenkammer und einer Heißkammer, die durch eine Trennwand voneinander getrennt sind, bis auf Calcinationstemperaturen erhitzt (Bild 2.3).

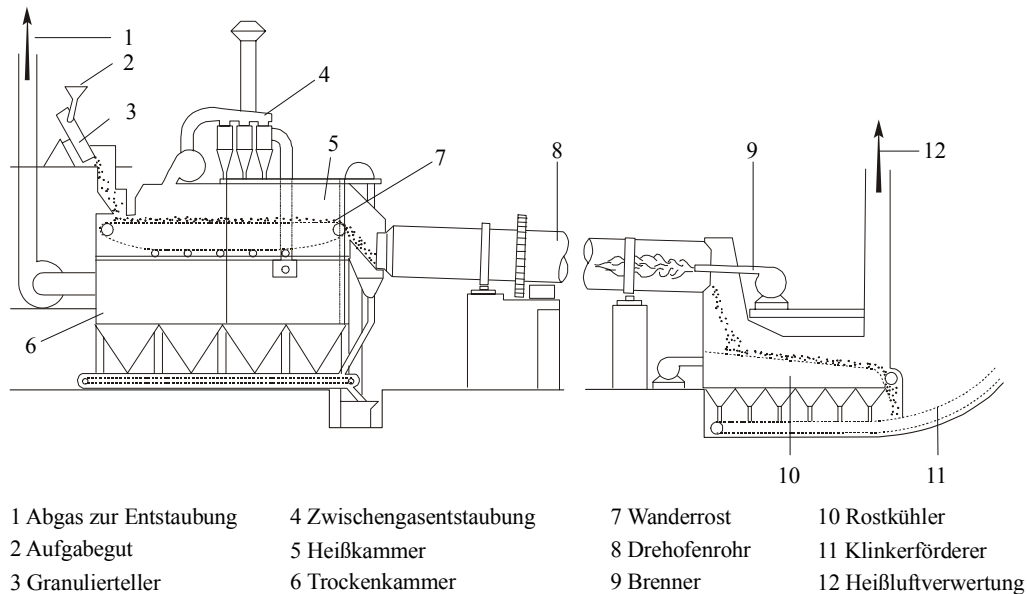


Bild 2.3: Schematische Darstellung einer Zementdrehofenanlage mit Rostvorwärmer [VDZ 02]

Das aus dem Ofen kommende 1100 bis 1200 °C heiße Abgas wird in der Heißkammer von oben durch das Granalienbett gezogen. Anschließend wird das auf ca. 250 bis 300 °C abgekühlte Gas in Zyklonen vorentstaubt und von oben in die Trockenkammer eingeleitet. Nach abschließender Trocknung der Granalien verlässt das Abgas mit einer Temperatur zwischen 90 und 150 °C den Vorwärmer und wird nach der Entstaubung über einen Kamin abgeleitet. Die Verweilzeit des Brennguts in einem Rostvorwärmer beträgt ca. 25 Minuten.

## 2.4 Stoffkreisläufe

Anlagen zum Brennen von Zementklinker arbeiten nach dem Gegenstromprinzip. Der Drehofen besitzt zum einen Wärmetauscheranlagen zur Vorwärmung des aufbereiteten Rohmehls durch das heiße Ofenabgas (Vorwärmer) und zum anderen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft durch den aus dem Ofen fallenden heißen Klinker (Klinkerkühler). Gemeinsam mit dem charakteristischen Verdampfungs- und Kondensationsverhalten bestimmter Rohmaterialbestandteile bewirkt dieses Gegenstromprinzip, dass sich Stoffkreisläufe in Zementdrehofenanlagen ausbilden können.

Wichtigste Einflussgröße auf die Ausbildung von Stoffkreisläufen ist der Eintrag kreislaufbildender Komponenten über die Einsatzstoffe und deren Verdampfungsgrad im Ofen. In den meisten Zementwerken sind jedoch die zur Verfügung stehenden Roh- und Brennstoffe und damit auch der Eintrag kreislaufbildender Stoffe in die Ofenanlage in gewissen Grenzen vorgegeben. Spielräume ergeben sich z. T. bei der Substitution natürlicher Einsatzstoffe durch Sekundärstoffe, die höhere, aber auch niedrigere Gehalte der kreislaufbildenden Stoffe aufweisen können (vgl. Kap. 2.1). Darüber hinaus

sind bestimmte kreislaufbildende Stoffe, wie z. B. Alkalien, wichtige Bestandteile des Klinkers und durch ihren Einfluss auf die Klinkergranulometrie auch aus betriebstechnischen Gründen unverzichtbar [SPR 85].

Für die Reaktionen des Schwefels sind neben den Betriebsbedingungen der jeweiligen Ofenanlage die Bindungsformen des Schwefels sowie die Kreisläufe von Alkalien und Chloriden von Bedeutung. Schwefelbilanzen an Zementdrehofenanlagen wurden u. a. von Sprung [SPR 64] und Weber [WEB 60] durchgeführt. Eine schematische Darstellung von Schwefelkreisläufen am Beispiel einer Ofenanlage mit Zyklonvorwärmer, in der sulfidhaltige Rohmaterialien eingesetzt werden, ist in Bild 2.4 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich ein sogenannter äußerer Schwefelkreislauf zwischen dem kälteren Teil des Vorwärmers und der Rohmühle bzw. der Gasreinigung ausbildet. Die abgeschiedenen Reaktionsprodukte des  $\text{SO}_2$  werden mit dem Mehlstrom bzw. mit den Stäuben zum Brennprozess zurückgeführt. Dadurch wird der äußere Schwefelkreislauf geschlossen. Ferner bilden sich sogenannte innere Kreisläufe zwischen der Sinterzone des Drehofens und dem heißen Vorwärmerbereich aus.

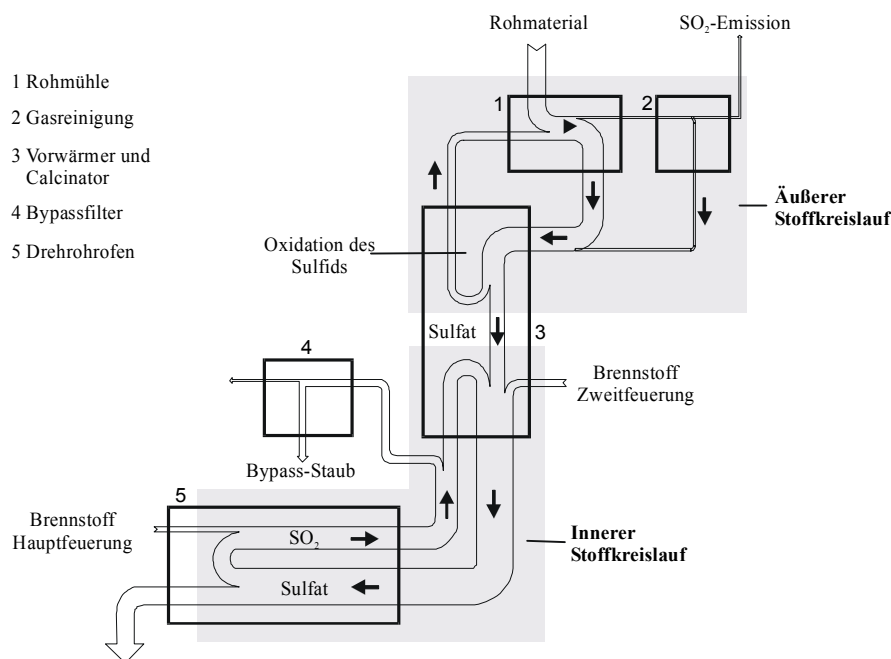


Bild 2.4: Schwefelkreisläufe einer Zementdrehhofenanlage mit Zyklonvorwärmer und Calcinator [NIE 91]

#### 2.4.1 Äußere Stoffkreisläufe und $\text{SO}_2$ -Emissionen

$\text{SO}_2$ -Emissionen von Drehhofenanlagen der Zementindustrie sind unter normalen Betriebsbedingungen in erster Linie auf sulfidische Schwefelverbindungen im Rohmaterial zurückzuführen. Die Bildung äußerer Schwefelkreisläufe ist auf die Zersetzung von Sulfiden aus dem Rohmaterial und ggf. im Prozess gebildeten Sulfiten in den oberen Zyklonstufen zurückzuführen. In diesen Bereichen des Vorwärmers liegen für das bei der Zersetzung gebildete  $\text{SO}_2$  nur gewisse Mengen geeigneter Reaktionspartner sowie für eine Einbindung als  $\text{CaSO}_4$  keine optimalen Reaktionsbedingungen vor. Eine Ein-

bindung von  $\text{SO}_2$  kann im Verbundbetrieb in der Mahltrocknungsanlage sowie im Direktbetrieb ggf. im Verdampfungskühler und eventuell im Elektrofilter erfolgen. In welchem Umfang die im Folgenden beschriebenen Reaktionen ablaufen, kann durch die Gas- und Brennguttemperatur, den Taupunkt, die Verweilzeit sowie die chemische Zusammensetzung des Brennguts beeinflusst werden.

#### 2.4.1.1 Reaktionen im Zyklonvorwärmer

Das Brenngut wird dem Zyklonvorwärmer als feingemahlenes Ofenmehl zwischen den oberen beiden Stufen aufgegeben. Im Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C werden die sulfidischen Schwefelverbindungen oxidiert und setzen  $\text{SO}_2$  frei. Eventuell vorhandenes Calciumsulfit ( $\text{CaSO}_3$ ) setzt bei ca. 600 °C ebenfalls  $\text{SO}_2$  frei [ECK 95]. Die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus  $\text{CaSO}_3$  ist jedoch noch nicht abschließend geklärt. Nach [GME 61] erfolgt sie unter Sauerstoffabschluss durch eine Disproportionierung zu  $\text{CaS}$  und  $\text{CaSO}_4$ . Die Vorgänge bei der Zersetzung des  $\text{CaSO}_3$  werden in Kap. 4.5.3 eingehend diskutiert.

Zwischen dem Sulfidgehalt im Rohmehl und der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung lässt sich keine Korrelation erkennen (Bild 2.5). Dieses ergaben Betriebsmessungen in deutschen Zementwerken [VDZ 96] sowie Laborversuche an sulfidhaltigen Ofenmehlen [ECK 95]. Die Auswertung der Betriebsmessdaten zeigte, dass von der theoretisch aus dem Sulfid freizusetzenden  $\text{SO}_2$ -Menge zwischen 40 und 85 % in den oberen Zyklonstufen wieder eingebunden werden [VDZ 96].

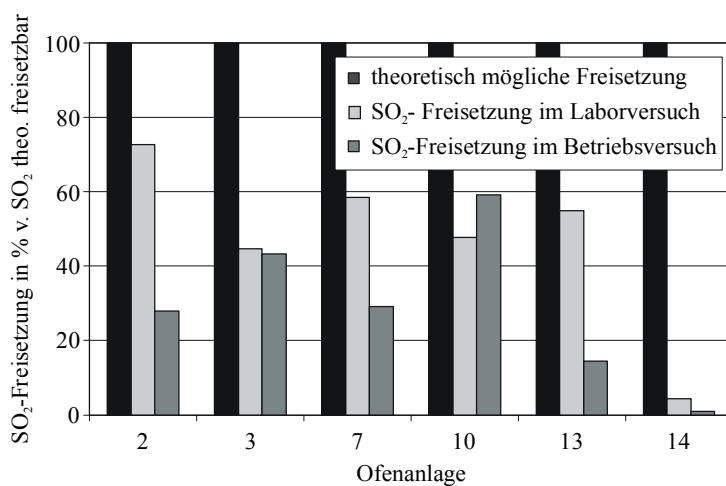


Bild 2.5: Relative  $\text{SO}_2$ -Freisetzung verschiedener Ofenmehle [ECK 95, VDZ 96]

Im Laborversuch wurde ebenfalls keine lineare Beziehung zwischen theoretisch möglicher  $\text{SO}_2$ -Freisetzung und der gemessenen  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Ofengas festgestellt. Auch dabei wurde nicht die gesamte  $\text{SO}_2$ -Menge in den Gasstrom der Versuchsanlage freigesetzt. In der Regel war die im Laborversuch ermittelte  $\text{SO}_2$ -Freisetzung jedoch höher als in den Betriebsversuchen. Dies ist möglicherweise auf stoffliche Einflüsse zurückzuführen. In den Ofenmehlen liegen zahlreiche Nebenbestandteile vor, die einerseits verstärkt  $\text{SO}_2$  einbinden oder eine katalytische Wirkung auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung ausüben können. Die Bedingungen in einer Zementanlage können jedoch im Laborversuch nicht vollständig simuliert werden. Z. B. ist eine verbesserte  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch bei geringeren Temperatu-

ren vorliegendes CaO, wie sie in den oberen Zyklonstufen infolge einer unvollständigen Abscheidung der Stufen zu erwarten ist, im Laborversuch nicht möglich. Weitere Unterschiede zwischen Labor- und Betriebsversuch bestehen in der Aufheizgeschwindigkeit und der Verteilung des Mehls im Gasstrom.

Ohne eine Zugabe von Additiven zur SO<sub>2</sub>-Minderung kann eine direkte Wiedereinbindung des SO<sub>2</sub> ausschließlich durch die Rohmehlbestandteile erfolgen. Hierfür kommt insbesondere Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) in Betracht, das im Vergleich zu der vorliegenden Menge von SO<sub>2</sub> deutlich im Überschuss vorliegt. Nach [SPR 64] ist der Umsatz des SO<sub>2</sub>-Anteils eines SO<sub>2</sub>/Luft-Gemisches bei gleichbleibender Temperatur um so höher, je größer die spezifische Oberfläche des CaCO<sub>3</sub> ist. Allerdings war bei diesen Laborversuchen eine merkliche Einbindung von SO<sub>2</sub> erst nach Minuten festzustellen. Demgegenüber sind in der Betriebspraxis die Verweilzeiten des SO<sub>2</sub> in den oberen Zyklonstufen weitaus geringer. Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung in den oberen beiden Zyklonstufen kann die Temperatur nehmen. So nimmt die SO<sub>2</sub>-Einbindung von Calciumcarbonat mit steigender Temperatur zu. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen SO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> steigt dabei zunächst linear mit der Zeit und weist somit auf eine chemische Reaktion an der Phasengrenze hin. Danach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus der Zeit und weist auf eine Diffusion der gasförmigen Reaktionsteilnehmer durch eine dichte Schicht von Reaktionsprodukten hin. Wasserdampf, der durch die Trocknung des Ofenmehls sowie bei der Verbrennung entsteht, führt zu einer Steigerung des SO<sub>2</sub>-Umsatzes. In Laborversuchen von [SPR 64] reagierte CaCO<sub>3</sub> ohne die Anwesenheit von Wasserdampf erst bei Temperaturen oberhalb 400 °C und nach langen Verweilzeiten (Minuten bis Stunden) in merklichem Umfang mit SO<sub>2</sub>. Aufgrund des im Ofenmehl vorliegenden sehr hohen Ca/S-Verhältnisses von ca. 400 kann es trotz der ungünstigen Reaktionsbedingungen zu einer direkten Wiedereinbindung des SO<sub>2</sub> kommen.

In Konkurrenz zu der Reaktion der Calciumverbindungen mit SO<sub>2</sub> steht deren Reaktion mit CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> ist im Zyklonvorwärmerabgas in einer Konzentration von 30 bis 35 Vol.-% enthalten. Es liegt daher in einem deutlichen Überschuss gegenüber dem nur im ppm-Bereich enthaltenen SO<sub>2</sub> vor. Aufgrund des hohen CO<sub>2</sub>-Angebots kommt es zu einer Konkurrenzreaktion des SO<sub>2</sub> und des CO<sub>2</sub> mit den Calciumverbindungen, obwohl deren chemische Affinitäten zu SO<sub>2</sub> höher sind. Auch die Reaktion des Ca(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt. Eine Abnahme der SO<sub>2</sub>-Einbindung durch Calciumhydroxid ist bereits ab einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 10 Vol.-% festzustellen [HUE 86]. Demgegenüber zeigten Untersuchungen mit Kohlenmonoxid, dass Konzentrationen von bis zu 2500 ppm CO in einer rohgastypischen Gaszusammensetzung keinen Einfluss auf die Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus Ofenmehl ausüben [ECK 95].

Ferner beeinflusst auch der Sauerstoffgehalt im Rohgas die SO<sub>2</sub>-Freisetzung bzw. -Einbindung. Bild 2.6 zeigt die SO<sub>2</sub>-Freisetzung in einem Bereich von 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff in der Gasatmosphäre [ECK 95]. Üblicherweise werden Ofenanlagen der Zementindustrie in einem Bereich zwischen 2 und



5 Vol.-%  $O_2$  im Rohgas betrieben. Aus dem Bild geht hervor, dass die  $SO_2$ -Freisetzung bei einer Senkung des Sauerstoffgehalts auf Gehalte unter 3 Vol.-%  $O_2$  stark zunimmt. Einer Verbesserung der  $SO_2$ -Einbindung durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Ofengas steht jedoch eine wirtschaftlich günstige und  $NO_x$ -arme Ofenfahrweise entgegen.

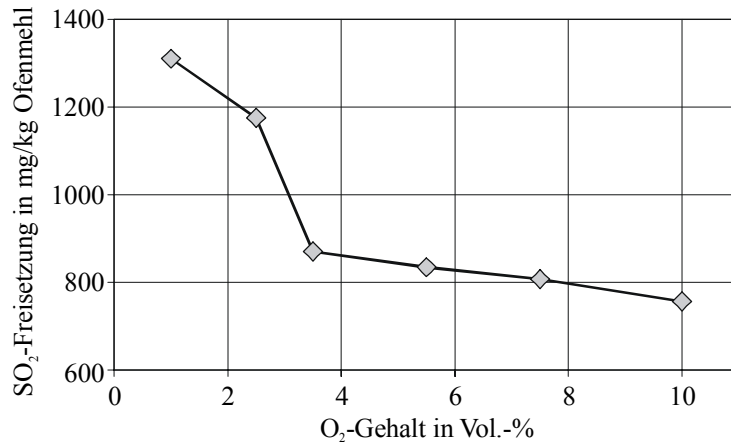


Bild 2.6: Freisetzung von  $SO_2$  aus Ofenmehlen im Laborreaktor in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [ECK 95]

Im unteren, heißen Bereich des Vorwärmers liegen gegenüber den kühleren Bereichen in den oberen Zyklonstufen ideale Reaktionsbedingungen für eine vollständige Einbindung des  $SO_2$  vor [KRE 83]. Bei diesen Temperaturen ist das Calciumcarbonat weitgehend entsäuert, so dass CaO in großen Mengen für die  $SO_2$ -Einbindung zur Verfügung steht. Bei Temperaturen von 830 bis 1050 °C sowie bei einem ausreichenden Luftüberschuss mit Sauerstoffgehalten von 2 bis 4 Vol.-% läuft die Entschwefelungsreaktion trotz der relativ kurzen Verweilzeit von weniger als einer Sekunde nahezu vollständig ab. Im Bereich der Rohmehlaufgabe im Vorwärmer ist die Temperatur jedoch verfahrenstechnisch festgelegt und nur in sehr geringen Grenzen variabel.

#### 2.4.1.2 Reaktionen im Rostvorwärmer

Im Rostvorwärmer (LEPOL-Vorwärmer) wird das Brenngut in Form von Granalien aufgegeben, die einen Wassergehalt von 10 bis 14 % besitzen. Die Granalien werden zunächst in der Trockenkammer vom im Kreuzstrom geführten Ofenabgas auf 350 °C bis 450 °C erwärmt. In der nachfolgenden Heißkammer wird das Brenngut auf über 800 °C erhitzt und dann dem Ofen aufgegeben (vgl. Kap. 2.3.2).

Unterhalb einer Temperatur von 350 °C wird das Material zunächst getrocknet und das absorptiv gebundene Wasser ausgetrieben. Aufgrund des hohen Wasserdampfdrucks wird eine  $SO_2$ -Einbindung aus dem Gas über das System  $CaCO_3/H_2O/SO_2$  somit begünstigt [HOH 68, HUE 86]. Ferner ist davon auszugehen, dass sich leichtflüchtige Schwefelverbindungen innerhalb der Granalien langsamer zersetzen bzw. das dabei entstehende  $SO_2$  eine gewisse Zeit benötigt, um aus dem Granalieninneren an die Oberfläche zu diffundieren. Dadurch wird die Freisetzung des  $SO_2$  in das Ofengas verringert. Die

Einbindung des  $\text{SO}_2$  aus dem sulfidischen Schwefel erfolgt über das vorliegende  $\text{CaCO}_3$  oder über bereits gebildetes  $\text{CaO}$ . Im Vergleich zum Rohmehl bei Zyklonvorwärmern ist die verfügbare Oberfläche der Granalien um Größenordnungen kleiner, wodurch die Einbindung von  $\text{SO}_2$  aus der Gasatmosphäre beeinträchtigt wird [VDZ 99].

#### 2.4.1.3 *Reaktionen in nachgeschalteten Anlagenteilen*

Im Verdampfungskühler besteht theoretisch die Möglichkeit einer Einbindung von  $\text{SO}_2$ . Dabei kann das in der Gasphase vorliegende  $\text{SO}_2$  an das eingedüste und sofort verdampfende Wasser angelagert werden. Reaktionen des  $\text{SO}_2$  mit dem im Rohgasstaub vorliegenden Calciumcarbonat bzw. zugesetztem Calciumhydroxid können dadurch beschleunigt werden. Besonders groß ist die  $\text{SO}_2$ -Einbindung im Bereich des Taupunktes zwischen 60 und 80 °C [SEE 86]. Diese Bedingungen werden in der Praxis jedoch nicht erreicht. In technischen Anlagen gelangt das Abgas mit Temperaturen zwischen 280 und 400 °C in den Verdampfungskühler und wird je nach erforderlicher Temperatur für die Mahltrocknung bzw. den Abgasfilter abgekühlt. Um Verklebungen und Korrosionen zu vermeiden, darf dabei der Taupunkt des Gases in der nachgeschalteten Filteranlage nicht unterschritten werden. Die Reaktionsbedingungen für eine  $\text{SO}_2$ -Einbindung sind daher nicht optimal. Systematische Untersuchungen über die im Verdampfungskühler ablaufenden Reaktionen des  $\text{SO}_2$  liegen bislang nicht vor.

In der Mahltrocknungsanlage wird das Rohmaterial gleichzeitig gemahlen und getrocknet. Dabei werden zum einen aktive Partikeloberflächen geschaffen, die zur  $\text{SO}_2$ -Einbindung als Sulfat oder Sulfit zur Verfügung stehen. Es ist ferner davon auszugehen, dass  $\text{SO}_2$  physikalisch an dem Mahlgut absorbiert werden kann [HOH 66]. Zum anderen wird das feuchte Gut bis zu der durch die Trocknungsumgebung bedingten Gleichgewichtsfeuchte getrocknet. Durch die Trocknung ist die Gasatmosphäre stets mit Wasserdampf angereichert. Die Höhe der Einbindung hängt somit je nach Mühlentyp von verschiedenen Parametern wie der Betriebstemperatur der Mühle, dem Feuchtigkeitsgehalt des Trockengases, der Verweilzeit des Mahlgutes und dessen Mahlfineinheit ab [HOH 66, HOH 67, GOL 81, KRA 01]. Außerdem können die Feinheit, Mahlbarkeit und Materialfeuchte des Rohmaterials sowie dessen chemische Zusammensetzung die  $\text{SO}_2$ -Einbindung beeinflussen [SPR 64, VDZ 03]. Der maximale Feuchtigkeitsgehalt der Gasatmosphäre ist jedoch wie beim Verdampfungskühler durch die einzustellenden Betriebsbedingungen der nachgeschalteten Filteranlage begrenzt. Üblicherweise werden diese trocken betrieben, so dass ein genügend großer Abstand vom Taupunkt des Abgases gehalten werden muss. Die Reaktionsbedingungen für eine Einbindung des  $\text{SO}_2$  werden dadurch wiederum verschlechtert.

#### 2.4.2 *Innerer Stoffkreislauf*

Zwischen dem heißen Bereich des Vorwärmers und der Sinterzone des Drehofens entstehen sogenannte innere Kreisläufe. Hieran nehmen neben dem eingetragenen Chlor und den Alkalien die sulfatischen

Schwefelverbindungen des Rohmaterials sowie der über den Brennstoff eingetragene Schwefel teil. Um den Schwefelkreislauf nicht übermäßig aufzubauen, muss ein gleichmäßiger Austrag von Alkalisulfaten über den Klinker erfolgen. Eine maximale Ausschleusung des Schwefels in Form von Alkalisulfaten kann erreicht werden, indem der Schwefeleintrag in das Ofensystem auf die Alkaligehalte der eingesetzten Rohstoffe abgestimmt wird. Als Kenngröße hierfür wird der Sulfatisierungsgrad verwendet, der das molare Verhältnis zwischen Schwefel und Alkalien kennzeichnet [SPR 82].

#### *2.4.2.1 Reaktionen in der Sinterzone und im Calcinationsbereich*

Das mit dem Brenngut in den Ofen gelangende Calciumsulfat dissoziiert in der Sinterzone teilweise unter Bildung von  $\text{SO}_2$ , das mit dem Ofengas entgegen dem Brenngutstrom transportiert wird. Das Ofengas enthält neben Brenngutstaub größere Mengen an Alkalisulfaten und -chloriden bzw. -oxiden, die überwiegend aus verdampften und dissoziierten Bestandteilen des Brennguts und der Brennstoffe entstanden sind. Die Alkalioxide reagieren mit dem vorliegenden  $\text{SO}_2$  zu Alkalisulfaten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Bei Alkalimangel reagiert überschüssiges  $\text{SO}_2$  mit Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), das im Calcinationsbereich durch die Entsäuerung des Calciumcarbonats aus dem Brenngut entsteht. Eine möglichst gute Verteilung des aus der zweituntersten Zyklonstufe in den Ofensteigschacht geführten Mehls verbessert die  $\text{SO}_2$ -Einbindung, da für die Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und Calciumoxid das Ofengas mit dem frisch entsäuerten Mehl möglichst intensiv durchmischt werden muss. [SCH 86, GOE 60]. Bei zweisträngigen Anlagen sollte die Mehlverteilung auf die Vorwärmerstränge demnach so eingestellt werden, dass sie möglichst der Gasaufteilung entspricht. Vergleichbares gilt auch für die Mehlführung bei anderen Ofentypen.

Durch das Gegenstromprinzip werden die Kreislaufverbindungen wieder in kältere Bereiche der Anlage transportiert. Im Calcinationsbereich kondensieren die Alkaliverbindungen auf dem Brenngut und werden mit diesem erneut in heißere Ofenbereiche transportiert. Bei Sintertemperatur ist der Dampfdruck der Alkalisulfate im Vergleich zu dem der Alkalichloride gering (vgl. Bild 2.7). Alkalisulfate werden daher überwiegend mit dem Klinker aus dem Ofen ausgetragen. Die Höhe des Austrags aus der Ofenanlage wird durch die Brennbedingungen in der Sinterzone beeinflusst. Unter ungünstigen Bedingungen wird durch eine hohe Temperatur in der Sinterzone ein erhöhter Anteil der Alkalisulfate aus dem Brenngut ausgetrieben. Gleiches gilt für Calciumsulfat, dessen Dampfdruck deutlich höher ist als der der Alkalisulfate. Für einen gleichmäßigen und hohen Austrag an Alkalisulfaten ist demnach eine möglichst konstante, nicht zu hohe Sinterzonentemperatur notwendig [VDZ 03]. In [POL 69] wurde gezeigt, dass Alkalien und Schwefel auch in Form von  $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  – Doppelsalz (Calcium-Langbeinit) im Klinker vorliegen können. Nach [SYL 74] wird bei höheren  $\text{SO}_2$ -Dampfdrücken auch Calciumaluminatsulfat gebildet.

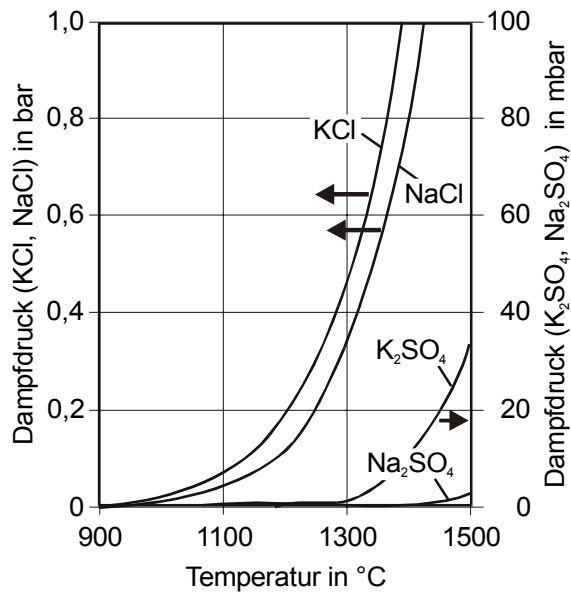


Bild 2.7: Dampfdruck verschiedener Alkaliverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur nach [BUC 60]

Für die genannten  $\text{SO}_2$ -Einbindungsreaktionen muss ein ausreichendes Angebot von Sauerstoff in der Gasatmosphäre vorliegen. Das Brennstoff/Luft-Verhältnis im Drehofen ist daher von besonderer Bedeutung [VDZ 03]. Unter reduzierenden Bedingungen kann bereits gebildetes  $\text{CaSO}_4$  zu  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_2$  zersetzt werden. Das freigesetzte  $\text{SO}_2$  kann unter unregelmäßigen Betriebsbedingungen zu einer erhöhten Emission führen. Bei Ofenanlagen mit Vorcalcination und Tertiärluftleitung kann sich im Ofen ein Luftmangel einstellen, wenn aufgrund der technischen Auslegung, Ansatzbildung im Ofen oder ungeeigneter Druckverhältnisse in der Anlage ein zu hoher Verbrennungsluftanteil über die Tertiärluftleitung gezogen wird.

Bereiche mit Luftmangel können ferner z. B. bei Undichtigkeiten im Vorwärmer oder erhöhtem Verschleiß an der Ofeneinlaufdichtung lokal auftreten. In diesen Fällen wird Falschluf in den Vorwärmer gezogen, so dass die Druckverhältnisse im Ofeneinlauf keinen ausreichenden Luftdurchsatz durch den Drehofen gewährleisten. Ferner können lokal reduzierende Zonen auch durch den Einsatz stückiger Brennstoffe entstehen. Bei ausreichendem Gesamtluftüberschuss hat dies jedoch keinen Einfluss auf die  $\text{SO}_2$ -Emission [VDZ 03].

## 2.5 Maßnahmen zur Minderung von $\text{SO}_2$ -Emissionen

Zur Minderung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen werden primäre und sekundäre Verfahren eingesetzt. Unter Primärmaßnahmen sind verfahrens- und betriebstechnische Optimierungen an der Ofenanlage zu verstehen, die je nach Anlagenschaltung und Rohstoffsituation eine Minderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen bewirken. Hierzu zählen z. B. eine optimierte Ofenfahrweise im Verbund mit der Rohmühle, ein gleichmäßiger Ofenbetrieb sowie eine optimierte Mehlmehlwerteilung im Gassteigschacht.

Anders als Primärmaßnahmen sind sekundäre Maßnahmen nicht direkt mit dem eigentlichen Herstellungsprozess verbunden. Unter Sekundärmaßnahmen sind zusätzliche Verfahren zu verstehen, die in den bestehenden Prozess integriert werden müssen. In deutschen Zementwerken, in denen die Lagerstätten im Vergleich zu anderen Ländern eher geringe Sulfidgehalte aufweisen, ist bei überdurchschnittlichen Sulfidgehalten das Trockenadditivverfahren zur  $\text{SO}_2$ -Minderung ausreichend. In einigen europäischen Ländern, die z. T. Rohstoffe mit sehr hohen Sulfidgehalten verarbeiten, reicht dieses Verfahren jedoch nicht aus, um im Dauerbetrieb die geforderten Grenzwerte zu unterschreiten. In diesen Fällen können die Nassentschwefelung oder das Trockenadditivverfahren mit nachgeschalteter Wirbelschicht eingesetzt werden (vgl. Kap. 1). Die theoretischen Grundlagen für die im Folgenden vorgestellten Verfahren wurden von [SUE 70, HUE 86, GLI 83, KLI 84, MEH 88] untersucht.

### *2.5.1 Primärmaßnahmen zur $\text{SO}_2$ -Minderung*

#### *Gleichmäßiger Ofenbetrieb*

Die wesentlichen Einflussgrößen auf den Klinkerbrennprozess sind die Zusammensetzung und der Massenstrom der Brennstoffe und des Ofenmehls, der Sekundärluftenergiestrom und der Materialtransport im Drehofen. Da der Klinkerbrennprozess ein Gegenstromprozess ist, können Schwankungen der eingetragenen Brenngut- und Brennstoffströme zu einem ungleichmäßigen Ofenbetrieb führen. Dadurch kann der Druckverlust in der Ofenanlage und somit wiederum der Gasdurchsatz schwanken. Ein zeitweiser Sauerstoffmangel kann im Ofen eine verschlechterte  $\text{SO}_2$ -Einbindung bzw. eine Freisetzung von  $\text{SO}_2$  aus dem Brenngut bewirken. Bei diesen Betriebszuständen kann es im Ofenvorwärmer-Kreislauf zu erhöhten  $\text{SO}_2$ -Gehalten in der Ofengasatmosphäre kommen [SCH 86].

Zur weitgehenden Vermeidung von Schwankungen des Ofenbetriebs erfolgt – je nach Roh- und Brennstoffbedingungen – eine gute Vorhomogenisierung und gleichmäßige Dosierung aller Roh- und Brennstoffe. Eine Betriebsweise des Ofens mit ausreichendem Luftüberschuss verhindert darüber hinaus, dass bei unvermeidbaren Schwankungen Betriebsphasen mit kurzzeitigem Luftmangel im Ofeneinlaufbereich auftreten. Diese Betriebsführung ist allerdings mit einer verstärkten  $\text{NO}_x$ -Bildung verbunden, so dass gebildetes  $\text{NO}_x$  gegebenenfalls mittels sekundärer Verfahren gemindert werden muss.

Bei Öfen mit Rostvorwärmern besteht im Vergleich zu Zyklonvorwärmanlagen eine stärkere Abhängigkeit zwischen der Ofenleistung und dem Luftdurchsatz durch den Vorwärmerrost. Der  $\text{O}_2$ -Gehalt im Rohgas ist bei diesem Vorwärmertyp bauartbedingt höher als bei Zyklonvorwärmanlagen. Eine Fahrweise mit hohem Luftüberschuss im Ofen ist demgegenüber nur bei reduzierter Ofenleistung möglich [VDZ 03].

### Optimierte Mehlerverteilung im Gassteigschacht

Das im Drehofen gebildete  $\text{SO}_2$  reagiert bevorzugt in Gegenwart von Sauerstoff mit Alkalioxiden zu schwer dissoziierbarem Alkalisulfat, das den Ofen mit dem Klinker verlässt. Das übrige  $\text{SO}_2$  wird im Steigschacht und im unteren Bereich des Zyklonvorwärmers weitgehend durch das bereits gebildete  $\text{CaO}$  gebunden. Hierfür ist eine gute Dispergierung des Mehls aus der zweituntersten Zyklonstufe im Gassteigschacht erforderlich [SCH 86] (vgl. Kap. 2.4.2.1).

### Optimierte Ofenfahrweise

Wie in Kap. 2.4.1.3 beschrieben, liegen in der Rohmühle für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{CaCO}_3$  günstige Voraussetzungen vor. Der Betrieb der Ofenanlage im Verbund mit der Mahltrocknung stellt demnach eine sehr effektive Primärmaßnahme zur  $\text{SO}_2$ -Minderung dar. [VDZ 03].

Ferner kann das Abgas auch für andere Trocknungszwecke, wie z. B. zur Kohlemahlung, Hüttensandtrocknung oder zur Kalksteinmehlherstellung, verwertet werden. Betriebserfahrungen haben gezeigt, dass in diesen Anlagenteilen offenbar eine  $\text{SO}_2$ -Einbindung in unterschiedlicher Höhe erfolgen kann.

## 2.5.2 Sekundärmaßnahmen zur $\text{SO}_2$ -Minderung

### Trockensorptionsverfahren

Von den bekannten Verfahren zur sekundären  $\text{SO}_2$ -Minderung wird in der deutschen Zementindustrie aufgrund des vorliegenden  $\text{SO}_2$ -Ausgangsniveaus (vergl. Kap. 1) vorwiegend das sogenannte Trockenadditivverfahren oder Trockensorptionsverfahren eingesetzt [FIZ 96]. Dabei werden zwei Verfahren unterschieden: Beim Trockenverfahren wird trockenes Pulver als Additiv eingeblasen. Bei der Reaktion zwischen Schwefeldioxid und Additiv handelt es sich um eine Gas-Feststoff-Reaktion. Beim Suspensions- oder Quasi-Trockenverfahren wird das Additiv als fein verteilte Suspension eingedüst. Das Wasser verdampft und das  $\text{SO}_2$  wird von dem Additiv absorbiert.

Das Trockensorptionsverfahren bietet den Vorteil, dass calciumhaltige Additive eingesetzt werden, i. a.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw. Kalkmilch, deren Reaktionsprodukte direkt in den Klinkerbildungsprozess einbezogen werden. Die Zugabe eines entsprechend aufbereiteten Additivs erfolgt am günstigsten am Ort der  $\text{SO}_2$ -Entstehung. In Drehofenanlagen der Zementindustrie wird das Additiv aus diesem Grund in die oberen Zyklonstufen bzw. zum Ofenmehl, in die Rohgasleitung nach Wärmetauscher oder in den Verdampfungskühler eingedüst bzw. aufgegeben. Das alkalische Additiv reagiert mit den sauren Schadstoffkomponenten ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Die festen Reaktionsprodukte werden entweder als Sulfat mit dem Klinker ausgetragen oder in einem Entstauber aus dem äußeren Kreislauf abgeschieden.

Der optimale Temperaturbereich für eine maximale Wirksamkeit des Verfahrens liegt bei 800 bis 900 °C [HUE 86]. Beim Klinkerbrennprozess liegen die Temperaturen in den Bereichen der Additiv-

zugabe zwischen 280 und 400 °C im Vorwärmer oder Rohgas bzw. unterhalb von 180 °C im nachfolgenden Abgasweg. Untersuchungen von [HUE 86] zeigten, dass bei einer Temperatur von ca. 200 °C ein Minimum des Einbindegrades vorliegt (Bild 2.8). Die Bedingungen für eine SO<sub>2</sub>-Einbindung sind somit nicht optimal. Neben den verhältnismäßig geringen Temperaturen bewirken die geringe Gasverweilzeit in den oberen Zyklonstufen sowie der hohe CO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas von über 30 Vol.-% eine weitere Verminderung der Wirksamkeit des Verfahrens (vgl. Kap. 2.4.1.1). Um eine ausreichende SO<sub>2</sub>-Einbindung zu erreichen und die behördlich vorgegebenen Grenzwerte einzuhalten, sind daher Molverhältnisse von Ca/S von bis zu 7 im Verbundbetrieb und bis zu 20 im Direktbetrieb einzustellen. Durch eine Rückführung des Abgasfilterstaubs zum Ofenmehl kann zudem eine bessere Ausnutzung des Additivs erreicht werden [VDZ 03].

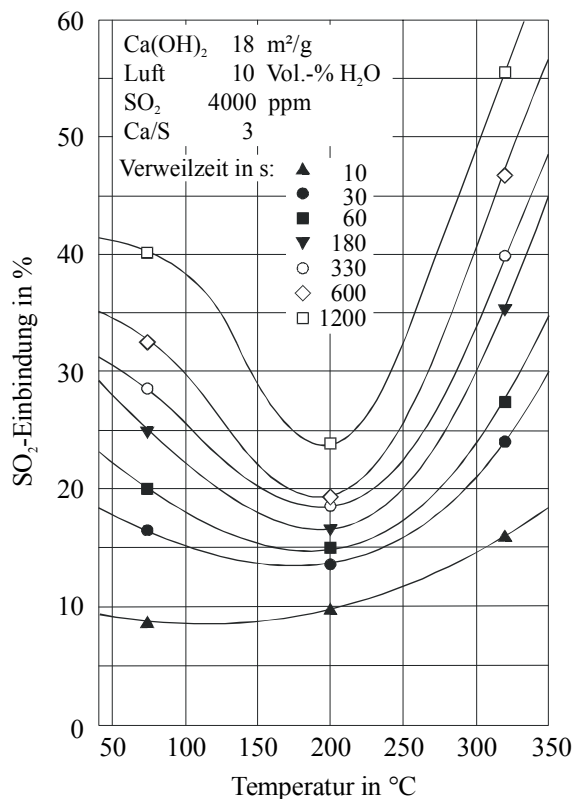


Bild 2.8: Einfluss der Temperatur auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung bei 10 Vol.-% Wasserdampf im Rauchgas, (Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca/S = 3) [HUE 86]

Zur SO<sub>2</sub>-Minderung wurden in einigen Drehofenanlagen neben Kalkhydrat (Ca(OH)<sub>2</sub>) versuchsweise auch andere calciumhaltige Sorptionsmittel, wie z. B. Kalksteinmehl (CaCO<sub>3</sub>), ungelöschter Kalk (CaO), Dolomit (CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>) oder auch vorentsäuertes Rohmehl eingesetzt. Die Versuchsergebnisse bzw. Betriebserfahrungen zeigen, dass Kalksteinmehl und Kalk für die SO<sub>2</sub>-Einbindung im vorliegenden Temperaturbereich nicht geeignet sind. Auch durch die Verwendung von Heißmehl wurden keine nennenswerten Minderungsraten erzielt. Das wirksamste Additiv war in allen Anlagen Kalkhydrat [VDZ 03].

Bei der Einbindung von SO<sub>2</sub> durch calciumhaltige Additive entsteht als Reaktionsprodukt zunächst Calciumsulfit. Im Bereich des Zyklonvorwärmers kann das Calciumsulfit wieder zersetzt werden und somit wiederum zur SO<sub>2</sub>-Emission beitragen. Deshalb ist für die Höhe des Einbindungsgrads von Be-

deutung, in welchem Maß das Calciumsulfit zu beständigerem Calciumsulfat umgewandelt wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Oxidation des Sulfits zu Sulfat in oxidierender Atmosphäre sehr schnell erfolgt [SUE 70]. Andererseits hängt die Oxidation des Sulfits von verschiedenen Parametern, wie z. B. dem Sauerstoffgehalt, der Oberfläche der Partikel und der Temperatur ab. Die Wiedereinbindung des  $\text{SO}_2$  beim Einsatz des Trockenadditivverfahrens kann sich daher unter den Betriebsbedingungen verschiedener Anlagen erheblich unterscheiden.

#### Wirbelschichtverfahren (dry scrubber)

Bei diesem Verfahren wird das  $\text{SO}_2$ -haltige Ofenabgas mit einem trockenen Adsorbens (Rohmaterial und/oder Kalkhydrat) in einer Wirbelschicht aufgegeben. Der intensive Kontakt zwischen Gas und Feststoff, die nahe dem Taupunkt eingestellte Temperatur sowie eine hinreichend lange Verweilzeit ermöglichen eine effektive  $\text{SO}_2$ -Einbindung. Das Abgas des Reaktors wird in einem Filter entstaubt. Der abgeschiedene Filterstaub kann in den Reaktor zurückgeführt oder mit dem Rohmehl aufgegeben und somit aus dem Wirbelschicht-Kreislauf ausgeschleust werden [BAT 97].

#### Nassentschwefelung (wet scrubber)

Das Nasswäscheverfahren ist ein in der Kraftwerkstechnik erprobtes Verfahren, bei dem das entstaubte Abgas durch einen Waschturm geleitet wird, in dem das  $\text{SO}_2$  mittels eines Adsorptionsmittels ausgewaschen wird. Nasswäscher sind u. a. in Zementwerken in Österreich, der Schweiz, Schweden und Großbritannien im Einsatz.

Das Ofenabgas tritt im Verbundbetrieb bei Temperaturen von 100 bis 120 °C und im Direktbetrieb bis zu 200 °C in den Wäscher ein. Die Austrittstemperaturen des mit Wasserdampf gesättigten Reingases betragen 55 bis 60 °C. Um Korrosion vorzubeugen, müssen die Wandungen des Wäschers aus Edelstahl oder Kunststoff gefertigt oder entsprechend beschichtet werden. Als Adsorbens kommen Kalkstein, Ofenmehl oder Elektrofilterstaub in einer wässrigen Suspension zum Einsatz, deren Feststoffgehalt ca. 10 % beträgt. Die Suspension wird im Kreislauf geführt. Sie wird mit Pumpen aus dem Sumpf des Wäschers abgezogen und über Lanzen, die in mehreren Ebenen im oberen Teil des Wäschers installiert sind, wieder in den Gasstrom eingedüst. Dabei reagiert das Adsorbens mit dem Schwefeldioxid über Calciumsulfit zu Calciumsulfat bzw. Gips. Zur möglichst weitgehenden Oxidation des Calciumsulfits zu Calciumsulfat wird Luft in den Wäschersumpf eingeblasen.

Zur Ausschleusung des Gipses wird ein kleiner Teil der Suspension abgezogen und z. B. in Hydrozyklonen aufkonzentriert. Der konzentrierte Schlamm kann anschließend dem Klinkerkühler aufgegeben werden. Eine weitere Verwertungsmöglichkeit besteht in der Mitvermahlung des ausgeschleusten Dickschlammes in der Zementmühle. In beiden Fällen kann die bei der Zementmahlung zugegebene Menge an Sulfatträger entsprechend vermindert werden. Als Ersatz wird dem Wäscher frisches Ad-



sorbens zugeführt. Die Regelung des Wäschers erfolgt über eine kontinuierliche Messung der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rein- und Rohgas sowie des pH-Werts der Suspension. [BAT 97].

## 2.6 Einfluss der $\text{SO}_2$ -Minderung auf die Kreislagsituation

Bei der Minderung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen durch primäre und/oder sekundäre Maßnahmen wird das  $\text{SO}_2$  überwiegend als Sulfat gebunden, mit dem Rohmehl bzw. dem Elektrofilterstaub in den Ofen zurückgeführt und somit im Ofensystem zurückgehalten. Dort trägt es zur Erhöhung des inneren Schwefelkreislaufs bei. Obwohl dieser Beitrag im Vergleich zu der im inneren Schwefelkreislauf umgewälzten Schwefelmenge gering ist, kann es dadurch zu gravierenden Störungen des Gesamtsystems kommen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich Schwefelkreisläufe über lange Zeiträume hinweg aufbauen und infolgedessen in Verbindung mit Chlor- und Alkalikreisläufen zu einer verstärkten Ansatzbildung im Ofeneinlauf, Gassteigschacht und in den unteren Zyklonstufen führen können. Die im Ofen gebildeten Alkali- und Erdalkalisulfate sowie die Alkalichloride kondensieren dabei in einem Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C und werden in den kälteren Bereichen des Ofens und im Vorwärmer zusammen mit dem Ofenstaub auf dem Brenngut niedergeschlagen. Auf diese Weise durchlaufen sie den Ofen größtenteils erneut. Ein Teil des Kondensats setzt sich gemeinsam mit Ofenstaub- und Brenngutpartikeln an Strömungshindernissen ab. Bevorzugte Stellen hierfür sind die Ofenwandung im Bereich des Ofeneinlaufs, die beiden unteren Stufen von Zyklonvorwärmern sowie die Decken und Wände der Heißkammer von Rostvorwärmern. Dort kristallisiert die Salzschnelze, verbindet dabei die Partikel des Brennguts durch Salzbrücken miteinander zu einem mehr oder weniger festen Gerüst und bildet dadurch Ansatz [SYL 77].

Die Aufkonzentration der Kreislaufstoffe ist in Vorcalcinierringen mit Tertiärluftleitung höher als bei konventionellen Anlagen, da diese auf eine um ca. 50 % geringere Gasmenge verteilt sind. Dadurch wird zum einen die Ansatzneigung verstärkt, zum anderen jedoch auch die Entlastungsmöglichkeit über einen Gasbypass verbessert. Die Ansatzbildung führt zu Verengungen der Gaswege im Übergangsbereich vom Ofen zum Vorwärmer und bei Zyklonvorwärmern in den unteren Zyklonstufen. Durch diese Vorgänge steigt der Druckverlust der Anlage und die durch die Anlage gezogene Gasmenge wird geringer. Infolge dessen muss die Brennstoffzufuhr und somit der aufgegebenen Rohmehl-massenstrom gesenkt werden. Eine verminderte Ofenleistung ist jedoch aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht gewünscht, so dass der Ofen abgestellt und die Ansätze entfernt werden müssen [VDZ 03].

Das Ausmaß einer zusätzlichen Ansatzbildung in Folge von  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen hängt vor allem von der bestehenden Kreislagsituation ab. Bild 2.9 zeigt die Ansatzneigung in Abhängigkeit vom Chlorid- und Sulfatgehalt im Heißmehl. Die Werte stammen aus Betriebsuntersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie [VDZ 03]. Die Einteilung der Bereiche potentieller Ansatzneigung beruht auf den Erfahrungen von Anlagenherstellern.

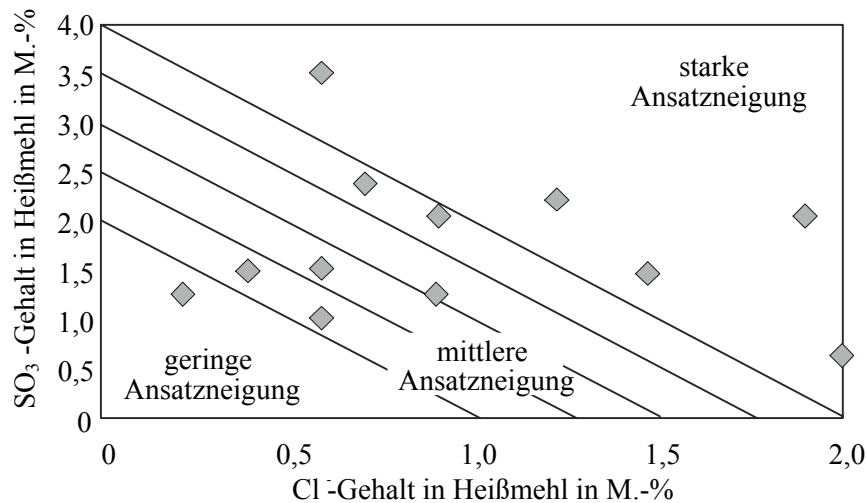


Bild 2.9: Ansatzneigung aufgrund von Schwefel- und Chlorkreisläufen [VDZ 03]

Dem Bild ist zu entnehmen, dass einige Ofenanlagen mit hohen Chlorid- und Sulfatgehalten im Heißmehl betrieben werden, die auf eine hohe potentielle Ansatzneigung schließen lassen. Bei diesen Anlagen ist durch eine zusätzliche Erhöhung der inneren Stoffkreisläufe eine verstärkte Ansatzbildung und dadurch bedingt ein problematischer Ofenbetrieb zu erwarten. So konnten Versuche zur sekundären SO<sub>2</sub>-Minderung in einigen Werken nur über sehr kurze Zeiträume durchgeführt werden, da ein geregelter Ofenbetrieb nach einer gewissen Versuchszeit aufgrund verstärkter Ansatzbildung nicht mehr möglich war. In diesem Fall ist eine Optimierung des Bypasses hinsichtlich der Ausschleusung von Schwefel erforderlich, um ein reibungsloses Funktionieren der SO<sub>2</sub>-Minderung zu gewährleisten.

### 3 Problemstellung

Aufgrund der Absenkung der Emissionsgrenzwerte für  $\text{SO}_2$  kamen in den vergangenen Jahren in verschiedenen deutschen Zementwerken, in denen Rohmaterialien mit vergleichsweise hohen Sulfidgehalten verarbeitet werden, verstärkt sekundäre  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen zum Einsatz. Diese nehmen einen erheblichen Einfluss auf die  $\text{SO}_2$ -Kreislaufsituation des Ofens und können zu einer verstärkten Ansatzbildung sowie zu Ausfällen des Ofenbetriebs führen. Demgegenüber sind die Reaktionen des Schwefels in Drehofenanlagen der Zementindustrie und die damit verbundenen Potentiale zur Minderung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen noch immer nicht abschließend geklärt. So ergaben Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie, dass keine Korrelation zwischen dem Sulfidgehalt der Ofenmehle und den  $\text{SO}_2$ -Freisetzungsraten in das Vorwärmerabgas besteht. Durch eine Begrenzung des Sulfidgehalts im Rohmehl kann somit keine zielgerichtete Senkung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen erreicht werden. Um die Kosten für sekundäre Minderungsmaßnahmen durch den gezielten Einsatz primärer Minderungsmaßnahmen begrenzen zu können, ist es notwendig, die rohstoffbedingten und betriebstechnischen Einflüsse auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung systematisch zu analysieren und Empfehlungen für die Betriebspraxis abzuleiten.

Die bisher zu den Reaktionen des Schwefels vorliegenden Untersuchungen beziehen sich zum überwiegenden Teil auf die Vorgänge im Drehofen. Darüber hinaus existieren zahlreiche Untersuchungen über sekundäre Minderungsmaßnahmen mittels Calciumverbindungen. Systematische Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer sowie der Wechselwirkungen des  $\text{SO}_2$  mit den Ofenmehlbestandteilen liegen nur in Bezug auf einzelne Verbindungen des Ofenmehls vor.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, das emissionsrelevante Verhalten des Schwefels im Vorwärmer und in nachgeschalteten Anlagenteilen zu erfassen. Dabei sollten insbesondere die Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer bei Temperaturen von bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  berücksichtigt werden. Zudem war zu klären, in welchem Umfang sekundäre Minderungsmaßnahmen sich auf die Kreislaufsituation der Ofenanlage auswirken und inwiefern primäre Möglichkeiten zur  $\text{SO}_2$ -Minderung im Bereich der Entstehung rohmaterialbedingter  $\text{SO}_2$ -Emissionen bestehen.

Die durchgeführten Laborversuche sollten zeigen, welche betriebstechnischen und chemisch-mineralogischen Parameter die Freisetzung von  $\text{SO}_2$  aus leichtflüchtigen Schwefelverbindungen bzw. die Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit verschiedenen Ofenmehlbestandteilen beeinflussen.

Anhand von Betriebsversuchen wurde dem Einfluss sekundärer Minderungsverfahren auf die Kreislaufsituation in der Ofenanlage nachgegangen. Zudem wurde das Verhalten des  $\text{SO}_2$  im Vorwärmer sowie in den nachgeschalteten Anlagenteilen analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Einbindungspotentiale in den einzelnen Anlagenteilen zu beurteilen und die für die  $\text{SO}_2$ -Einbindung in Frage kommenden Reaktionen zu erfassen.

## 4 Laborversuche

### 4.1 Umfang und Ziel der Untersuchungen

Bislang ist nicht ausreichend geklärt, welche im Rohmehl enthaltenen Verbindungen  $\text{SO}_2$  einzubinden vermögen und welche betriebstechnischen Parameter zur Wiedereinbindung des Schwefeldioxids in den oberen Zyklonstufen führen. Aus diesem Grund wurde zunächst die Freisetzung von  $\text{SO}_2$  aus den in Ofenmehlen vorliegenden leichtflüchtigen Schwefelverbindungen untersucht. Danach wurde die Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch verschiedene Ofenmehlbestandteile geprüft. Hierbei wurde auch der Bedeutung möglicher katalytischer Effekte sowie Wechselwirkungen des  $\text{SO}_2$  mit Ammoniumverbindungen nachgegangen. Anschließend erfolgte eine umfangreiche Untersuchung ausgewählter Ofenmehle. Hierbei wurde eine chemisch-mineralogische Charakterisierung der Mehle durchgeführt. Danach wurden die  $\text{SO}_2$ -Freisetzungsprofile und deren  $\text{SO}_2$ -Freisetzungsraten bestimmt. Der Einfluss der Zusammensetzung der Gasatmosphäre auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung der Ofenmehle wurde geprüft. Hierzu wurden betriebstechnische Parameter, der  $\text{SO}_2$ - sowie der Wasserdampfpartialdruck in der Gasatmosphäre variiert. Abschließend wurde der Einfluss der Temperatur auf die Einbindung des  $\text{SO}_2$  durch Calciumverbindungen untersucht.

Tafel 4.1: Umfang der Laborversuche

Ziel	Eingesetzte Stoffe	Gasatmosphäre	Untersuchte Parameter
SO <sub>2</sub> -Freisetzung bzw. Aufnahme von SO <sub>2</sub> durch Einzelverbindungen			
SO <sub>2</sub> -Freisetzung - schwefelhaltiger Verbindungen	FeS <sub>2</sub> , FeS, CaSO <sub>3</sub>	Standard* 30 Vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub> 100 Vol.-% N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> -Konzentration im Ofengas Simultan-Thermo-Analyse (STA) Chemische Analyse S-Spezies
SO <sub>2</sub> -Aufnahme durch Ofenmehlbestandteile	Calcium- und Nebenverbindungen	Standard* + 10 Vol.-% H <sub>2</sub> O + 500 ppm SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> -Konzentration im Ofengas
Untersuchung der Einflussgrößen auf die SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Ofenmehlen			
Charakterisierung der Ofenmehle	Ofenmehle	Umgebungsluft	Chemische Analyse S-Spezies Mineralogische Zusammensetzung des Ofenmehls (XRD) Verwachsungsgrad der Sulfide (REM)
Einfluss der Gasatmosphäre		Standard* + 10 Vol.-% H <sub>2</sub> O + 500 ppm SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Ofenmehlen
Einfluss organischer Komponenten		Standard*	VOC in Gasatmosphäre SO <sub>2</sub> in Gasatmosphäre
Einfluss der Aufgabetemperatur		Standard* Aufgabetemperatur (100 – 400 °C)	SO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Ofenmehlen

\* Standardgasatmosphäre: 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>

#### 4.2 Beschreibung der Versuchsanlage und der Messtechnik

Für die Versuche wurde eine am Forschungsinstitut der Zementindustrie speziell für die Untersuchung rohmaterialbedingter Emissionen entwickelte Versuchsanlage verwendet (Bild 4.1). Bei dieser Anlage wird ein über einen Gasmischer (Enviroics Series 2000 computerized multi-component gas mixer) synthetisch zusammengesetztes Gas in einen beheizbaren Laborofen (Rohofen, VA 3262, Horst Laborgeräte GmbH) geleitet. Der Temperaturbereich des Ofens beträgt 20 bis 1000 °C. Der Ofen kann auf einen festen Wert für die Temperatur oder ein Temperaturprogramm eingestellt werden. Die Aufheizrate kann zwischen 10 bis 90 K/min variiert werden.

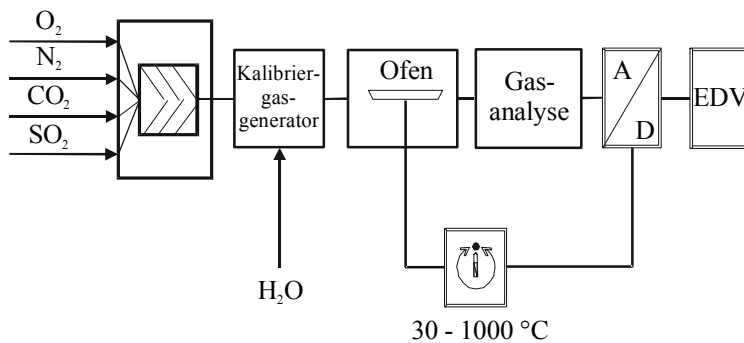


Bild 4.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Untersuchung rohmaterialbedingter Emissionen

In den Laborofen wird ein mit der zu untersuchenden Feststoffprobe gefülltes Schiffchen eingebracht. Für die Untersuchung von Ofenmehlen wurde das Verhältnis von Feststoffprobenmenge und Gasvolumenstrom entsprechend dem Verhältnis im Vorwärmer eines Zementdrehofens angepasst. Für 5-stufige Zyklonvorwärmanlagen können 33 s für die Feststoffverweilzeit im Vorwärmer angesetzt werden. Mit einem typischen Abgasvolumenstrom von 1,5 m<sup>3</sup>/kg Klinker und einem Rohmehl-Klinker-Faktor von 1,6 lässt sich daraus ein Gasstrom von 30 m<sup>3</sup> berechnen, der während des Wärme-tausches im Vorwärmer mit 1 kg Ofenmehl vermischt wird [ZUN 02]. Die Aufheizzeit im Laborofen wurde auf ca. 14 min (70 K/min) eingestellt. Um ein Verhältnis von 30 m<sup>3</sup>/kg Ofenmehl in der Versuchsanlage einzuhalten, wurde für eine Probenmenge von ca. 800 mg der Gasvolumenstrom auf ca. 1700 cm<sup>3</sup>/min eingestellt.

Zum Schutz der nachfolgenden Analysegeräte wird der Gasstrom nach dem Ofen durch ein Quarzwat-tefilter, auf dem die mitgeführten Stäube abgeschieden werden, geleitet. Zur Trocknung wird der Gas-strom vor Eintritt in die Gasanalysatoren in einem Glaskühler auf ca. 2 °C gekühlt. Die Messung der Abgaszusammensetzung ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ) erfolgt kontinuierlich durch in Reihe geschaltete Gasanalysatoren, deren Daten in Tafel A 1 im Anhang zusammengestellt sind.

Die Daten der Gasanalyse wurden, ebenso wie der Temperaturverlauf, von der Messdatenerfassung in konstanten Zeitintervallen von einer Sekunde kontinuierlich aufgezeichnet. Die gleichzeitige Auf-zeichnung beider Größen ermöglicht eine Korrelation zwischen der Konzentration verschiedener Ver-

bindungen in der Gasatmosphäre und der Temperatur. Aus den Messwerten wurde unter Berücksichtigung der Nullpunktverschiebung und des Gasvolumenstroms durch Integration des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationskurve die emittierte SO<sub>2</sub>-Menge pro kg Ofenmehl berechnet. Dazu wurden die folgenden Formeln angewandt:

$$m_{\text{SO}_2} = \dot{V} \cdot \sum \text{SO}_2(t) = \dot{V} \cdot \sum_{i=1}^n [C_v(\text{SO}_{2,i}) - C_v(\text{SO}_{2,0})] \cdot \Delta t \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$C_m(\text{SO}_2) = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m} \cdot 10^{-6} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Die verwendeten Formelzeichen haben folgende Bedeutung:

$C_v(\text{SO}_2)$	Volumenkonzentration an SO <sub>2</sub>	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_v(\text{SO}_{2,i})$	SO <sub>2</sub> -Messwert (Geräteanzeige) im Zeitintervall t = i	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_v(\text{SO}_{2,0})$	SO <sub>2</sub> -Konzentration am Nullpunkt	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_m(\text{SO}_2)$	Massenkonzentration an SO <sub>2</sub>	[mg/kg Probe]
$\dot{V}$	Ofengasvolumenstrom, Normbedingungen (1013 mbar, °C)	[m <sup>3</sup> , Norm/s]
t	Messzeit, Messdauer	[s]
$\Delta t$	Messintervall	[s]
$m_{\text{SO}_2}$	emittierte SO <sub>2</sub> -Masse	[kg]
m	Probenmasse	[kg]

Zur empirischen Prüfung der Integration mittels der dargestellten Formeln wurde eine nasschemische SO<sub>2</sub>-Bestimmung eingesetzt. Es ergab sich dabei eine Abweichung von ca. 5 % zwischen der ausgewerteten Messung des Gasanalysators und der nasschemischen Analyse.

### 4.3 Analyseverfahren

#### 4.3.1 Nasschemische Untersuchungen zur Bestimmung der Schwefelspezies

Um die Bindungsformen des Schwefels in Rohmaterialkomponenten und im Ofenmehl zu untersuchen, ist es notwendig, sulfatisch, sulfidisch und sulfitisch gebundenen Schwefel unterscheiden zu können. Hierzu war es notwendig, Analysemethoden anzupassen, die die Bestimmung von sulfitisch gebundenem Schwefel zulassen.

##### Bestimmung des sulfatisch gebundenen Schwefels

Die Bestimmung des Sulfatgehalts der Proben erfolgt durch Fällung des Sulfats mit Bariumchloridlösung. Hierzu werden 1 g der exakt ausgewogenen Probe in siedender Salzsäure (1 : 9) gelöst. Nach einer Siedezeit von 15 min wird die Suspension filtriert, das Filtrat mit heißem destilliertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von ca. 200 ml aufgefüllt und nochmals aufgeköcht. Zu der siedenden Lösung werden 10 – 20 ml einer 12 %-igen Bariumchloridlösung gegeben. Nach einer zweiten Siedezeit von 15 min wird die Lösung rückstandsfrei filtriert. Filter und Rückstand werden in einem massekonstant

geglühten Porzellantiegel verascht. Aus der Auswaage berechnet sich der Sulfatgehalt der Probe nach Gleichung 4.3:

$$\text{Sulfat} = \frac{A \cdot M_{\text{SO}_3}}{E \cdot M_{\text{BaSO}_4}} \cdot 100 \% \quad [\% \text{SO}_3] \quad (\text{Gleichung 4.3})$$

mit	A:	Auswaage BaSO <sub>4</sub>	[g]
	E:	Einwaage	[g]
	M <sub>SO<sub>3</sub></sub>	molare Masse SO <sub>3</sub>	[g/mol]
	M <sub>BaSO<sub>4</sub></sub>	molare Masse BaSO <sub>4</sub>	[g/mol]

#### Bestimmung des sulfidisch gebundenen Schwefels

Sulfid wird unter reduzierenden Bedingungen mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff aus der Probe ausgetrieben und mit einem Gasstrom in eine ammoniakalische Cadmiumchloridlösung eingeleitet. Das ausgefällte Cadmiumsulfid wird iodometrisch bestimmt.

Hierzu werden 1 g der exakt ausgewogenen Probe in einen argongespülten Rundkolben eingewogen, mit Chrompulver und Zinkkörnern versetzt und mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Zu der Suspension werden 50 ml einer Salzsäure-Zinnchlorid-Lösung gegeben und 20 min gesiedet. Der bei diesem Lösungsvorgang freiwerdende Schwefelwasserstoff wird über einen Argonstrom in ein Becherglas mit einer Vorlage aus 15 ml einer Cadmiumchlorid-Ammoniak-Lösung und 285 ml Wasser geleitet. Der Cadmiumchloridgehalt der Vorlage wird anschließend über eine Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt.

#### Bestimmung des sulfitisch gebundenen Schwefels

Zur Bestimmung des Sulfitgehalts werden die in der Probe enthaltenen Sulfid-Verbindungen aufgeschlossen. Das entstehende SO<sub>2</sub> wird mit Wasserstoffperoxid zu Sulfat oxidiert und wird wie bei der direkten Sulfatbestimmung mit Bariumchlorid gefällt. Über die Differenz zum bestimmten Sulfatgehalt wird die Sulfitkonzentration in der Probe berechnet.

Es werden 1 bis 2 g der Probe in einem Rundkolben exakt eingewogen und mit 15 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Zu der Suspension werden langsam 50 ml Salzsäure gegeben. Anschließend wird die Probe ca. 5 min erhitzt. Das beim Aufschluss entstehende Schwefeldioxid wird in einer 3 %-igen Wasserstoffperoxidlösung aufgefangen und mit einer Bariumchloridlösung (10 %) versetzt. Die Bestimmung der gebildeten Bariumchloridmenge erfolgt wie bei der Sulfatbestimmung.

#### 4.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Alternativ zu den vorgenannten Verfahren können die Schwefelspezies mit der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt werden. Dabei wird der Gesamtschwefelgehalt bestimmt, der in Sulfat und Sulfid differenzierbar ist. Der als Sulfid gebundene Schwefelanteil wird bei der Sulfatschwefelmenge miter-

fasst. Um einen genauen Sulfatwert zu bestimmen, muss bei diesem Verfahren der nasschemisch bestimmte Gehalt von sulfidischen Schwefel vom ermittelten Sulfatwert subtrahiert werden.

Vor der Messung werden die Proben auf eine Korngröße  $< 90 \mu\text{m}$  zerkleinert und eine Stunde bei  $950^\circ\text{C}$  geglüht. Aus der geglühten Substanz werden mit Lithiumtetraborat als Aufschlussmittel Schmelztabletten hergestellt. Da beim Glühvorgang das Sulfid zu Sulfat aufoxidiert, erfolgt die Bestimmung des Sulfidgehalts an Presstabletten aus dem ungeglühten Material. Der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Proben wird mit einem Kohlenstoff-Wasser-Automaten ermittelt.

#### 4.3.3 Mineralogische Charakterisierung

Die mineralogische Zusammensetzung der Ofenmehle sowie der Eisensulfidstufen wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Zusätzlich wurden bei  $400$  und  $600^\circ\text{C}$  getemperte Sulfidproben röntgenanalytisch untersucht. Die Messungen an den Ofenmehlen erfolgten in einem Winkelbereich von  $5 - 53^\circ 2\theta$ , an den Eisensulfiden in einem Bereich von  $5 - 75^\circ 2\theta$ . Bei den Messungen betrugen die Schrittweite  $0.04^\circ$  und die Messdauer  $10 \text{ s}$  pro Schritt.

#### 4.3.4 Untersuchung der Verteilung der Schwefelverbindungen im Ofenmehl

Zur morphologischen Charakterisierung von Ofenmehlen und Rohstoffen sowie der Verteilung der sulfidischen Schwefelverbindungen im Ofenmehl wurde ein ESEM Philips XL 30 FEG eingesetzt, das mit einem semiquantitativen, energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet ist. Die Analysen erfolgten an polierten Anschliffen der Proben. Die Untersuchungen wurden im Hochvakuum (REM-Modus) durchgeführt.

Zur Beurteilung der Mikrostruktur wurden Rückstreuелектronenbilder (Back Scattered Electron, BSE) der Proben aufgenommen. Rückgestreute Elektronen entstehen an der Oberfläche und im oberen Drittel der Anregungsbirne infolge elastischer Streuprozesse der Primärelektronen an den Atomen. Der Rückstreukoeffizient ist näherungsweise proportional der Quadratwurzel der mittleren Ordnungszahl  $Z$  der Atome des untersuchten Bereichs. Enthält ein Bereich mehrere Elemente folgt der Rückstreukoeffizient  $\eta$  einem einfachen Gesetz, das auf den Massenanteilen einzelner Elemente beruht:

$$\eta = \sum \eta_i C_i, \cong \sum C_i \quad (\text{Gleichung 4.4})$$

dabei beschreibt  $i$  die einzelnen Elemente,  $\eta_i$  den Rückstreukoeffizienten der einzelnen Elemente und  $C_i$  deren Massenanteil. Folglich sind die Phasen mit der höchsten Ordnungszahl im BSE-Bild am hellsten.



#### 4.3.5 Untersuchung der Zersetzung der Ofenmehlbestandteile

Zur Interpretation der Ausgasungsprofile wurden einige Ofenmehlbestandteile mittels Simultan-Thermo-Analyse (STA) untersucht. Die Simultan-Thermo-Analyse zeichnet gleichzeitig die Gewichtsveränderungen und die Wärmefreisetzung bzw. die Wärmeaufnahme einer Probe während eines definierten Aufheizprogramms auf. Aus der Kopplung dieser beiden Signale, lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionen der Probe bei bestimmten Temperaturen ziehen.

Für die Messung wurden ca. 50 mg der aufgemahlenen Probe in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  auf eine maximale Temperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt.

#### 4.4 Vorversuche

Vor der Durchführung des Hauptversuchsprogramms wurde untersucht, welche Parameter bei der Versuchsdurchführung Einfluss auf das Messergebnis nehmen können. Zunächst wurde die Querempfindlichkeit des Gasanalysators für die Messung von  $\text{SO}_2$  gegenüber den weiteren eingesetzten Messgasen ermittelt. Hierzu wurden Messgase, die unterschiedliche Anteile von  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  enthielten, der Versuchsanordnung aufgegeben und die Nullpunktdrift bestimmt. Es zeigte sich, dass für die eingesetzten Gasatmosphären Abweichungen von maximal  $20\text{ mg/m}^3\text{ SO}_2$  auftreten. Das Messergebnis wird somit nur geringfügig durch die Gasatmosphäre beeinträchtigt.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass bei Einsatz von Platin als Trägermaterial für die Probe trotz der im Vergleich zur Probe geringen Oberfläche katalytische Effekte hinsichtlich der Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch das Trägermaterial auftraten. Für die folgenden Messungen wurden daher Probenschiffchen aus Kieselglas verwendet, bei denen dieser Effekt nicht beobachtet wurde.

Bei den Messungen kann eine Absorption von  $\text{SO}_2$  in den calciumhaltigen Probenstäuben auftreten, die auf dem nach dem Laborofen angebrachten Quarzwattefilter abgeschiedenen wurden (vgl. Kap. 4.2). Bei einem Zusatz von  $\text{CO}_2$  zum Messgas werden die Partikel carbonatisiert und für die unerwünschte Reaktion mit  $\text{SO}_2$  blockiert. Die Untersuchung calciumhaltiger Proben wurde daher ausschließlich unter dem Zusatz von ca. 30 Vol.-%  $\text{CO}_2$  zur Gasatmosphäre durchgeführt.

Um mögliche  $\text{SO}_2$ -Verluste durch die Absorption von  $\text{SO}_2$  im Kondensat des Messgaskühlers zu prüfen, wurde zum Vergleich zwischen Laborofen und Kühler ein heiß messendes Massenspektrometer geschaltet. Die Abweichung der Messergebnisse des  $\text{SO}_2$ -Analysators nach Messgaskühler und des Massenspektrometers lagen bei ca. 1,3 %. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Messergebnis nur geringfügig durch eine Kondensation von  $\text{SO}_2$  im Kühler verfälscht wird.

#### 4.5 *SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus leichtflüchtigen Schwefelverbindungen*

Vor der Untersuchung der SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus den Ofenmehlen wurde zunächst das Ausgasungsverhalten einiger leichtflüchtiger Schwefelverbindungen, die im Ofenmehl enthalten sein können, untersucht. Als Ausgangsmaterialien wurden Pyrit bzw. Markasit (FeS<sub>2</sub>), Magnetkies (FeS) und Calciumsulfit (CaSO<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O) verwendet. Bei den Messungen wurden zwischen 10 und 40 mg Probensubstanz eingewogen und mit einer Aufheizrate von 60 °K/min bis zu einer Temperatur von ca. 1000 °C aufgeheizt. Es wurden die in Tafel 4.2 dargestellten Gasatmosphären eingestellt. Diese Untersuchungen sollten zeigen, wie sich verschiedene Bestandteile der Gasatmosphäre auf die Zersetzung dieser Schwefelverbindungen auswirken. Um die Reaktionen des Schwefels bei den Versuchen zu verfolgen, wurde der Gehalt an Sulfat-, Sulfid- bzw. Sulfitschwefel nach den in Kap. 4.3.1 und 4.3.4 beschriebenen Verfahren an den Ausgangsstoffen sowie an ausgewählten, getemperten Proben bestimmt.

Tafel 4.2: Zusammensetzung der Gasatmosphären

Atmosphäre	Zusammensetzung		
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
	Vol.-%		
1	30	2.5	67.5
2	30	-	70
3	-	-	100

##### 4.5.1 *SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Pyrit*

Pyrit und Markasit (FeS<sub>2</sub>) stellen die wichtigsten sulfidischen Verbindungen dar, die im Ofenmehl vorliegen können. Ihr Zersetzungsverhalten ist daher für rohmaterialbedingte SO<sub>2</sub>-Emissionen von besonderer Bedeutung. Für die Untersuchungen wurden Mineralstufen von Pyrit und Markasit aus dem Mineralienhandel verwendet, von denen Stücke analysenfein aufgemahlen wurden. Die mineralogische Zusammensetzung der Proben wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt (Anhang, Bild B 1, Bild B 2). Bei der röntgenografischen Untersuchung der Markasitstufe stellte sich heraus, dass diese im Wesentlichen Pyrit enthielt. Markasit war nur in Spuren nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Probe verzichtet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass das Verhalten des Markasits dem des Pyrits vergleichbar ist.

Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Pyrit unter den verschiedenen Gasatmosphären ist in Bild 4.2 dargestellt. Das Bild zeigt, dass in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre die SO<sub>2</sub>-Freisetzung bei einer Temperatur von ca. 380 °C einsetzt und bei ca. 800 °C endet. Das Maximum der SO<sub>2</sub>-Freisetzung liegt in einem Temperaturbereich von etwa 500 bis 620 °C. Die chemische Analyse der bei 625 °C getemperten Pyritprobe zeigt, dass nach diesem Temperaturbereich mehr als 90 % des vorliegenden Sulfids oxidiert sind. Das Ausgasungsprofil ist durch einen einzelnen Peak gekennzeichnet, an dessen Flanke bei ca. 480 - 530 °C eine Schulter zu erkennen ist. Möglicherweise resultierte diese Schulter aus einer ersten, ober-

flächlichen Oxidation des Sulfids. Aus diesem Ausgasungsprofil kann nahezu auf eine einstufige Zersetzungsgasreaktion geschlossen werden.

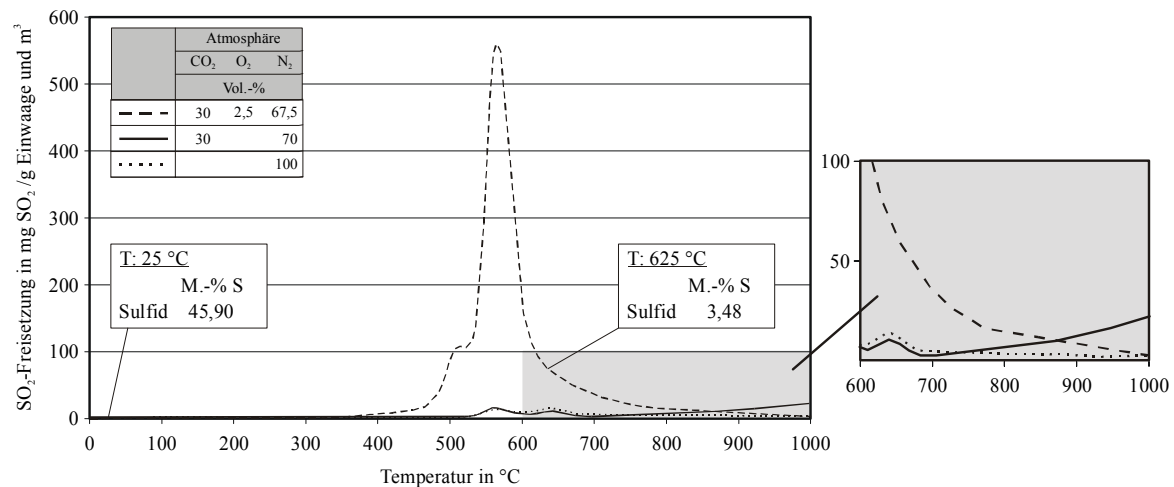


Bild 4.2: SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Pyrit unter verschiedenen Gasatmosphären. In den Kästen ist der Sulfidgehalt in der Ausgangsprobe sowie in der unter Standardgasatmosphäre getemperten Probe dargestellt.

Allein anhand des Ausgasungsprofils ist nicht zu beurteilen, ob die Oxidation des Pyrits spontan erfolgt oder vor der Oxidation Zwischenphasen gebildet werden. Um die Reaktionen zu beurteilen, wurde der Pyrit zusätzlich mittels STA untersucht. Bei der Oxidation von Sulfiden handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Das STA-Diagramm (Bild 4.3) zeigt, dass eine stark exotherme Reaktion bei etwa 350 °C beginnt. Dies wird aus dem Anstieg des DTA-Signals deutlich. Diese exotherme Reaktion ist zunächst nicht mit einem Gewichtsverlust verbunden. Im Temperaturbereich von etwa 400 bis 600 °C ist die exotherme Reaktion durch mehrere endotherme Signale überlagert. In diesem Temperaturbereich ist zudem ein starker Gewichtsverlust zu erkennen. Die Gewichtsabnahme verläuft dabei parallel zu den endothermen Signalen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Energie, die für die endothermen Reaktionen aufgewendet werden muss, ist so groß, dass die typische exotherme Form des Signals kaum noch zu erkennen ist. Bei 600 °C ist die Oxidation des Sulfids noch nicht vollständig abgeschlossen. Dies zeigt der bis 1000 °C anhaltende Gewichtsverlust.

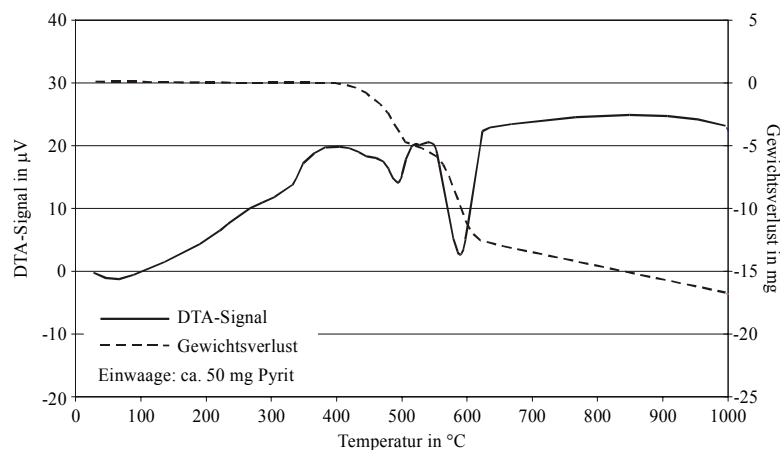
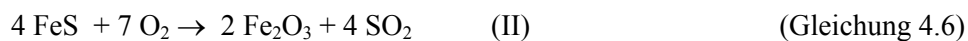
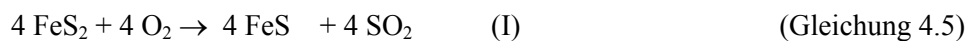


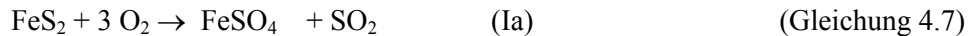
Bild 4.3: STA-Diagramm von Pyrit; Trägergas: synthetische Luft

Die endothermen Signale in dem STA-Diagramm deuten darauf hin, dass vor der Oxidation des Sulfids zunächst metastabile Zwischenphasen in Form von Monosulfiden mit unterschiedlichen Schwefelanteilen oder Sulfate gebildet werden. Um zu zeigen, welche Zwischenverbindungen vor der eigentlichen Oxidation gebildet werden können, wurde das Pyritmehl 20, 40 und 60 min bei 400 °C getempert. Der Phasenbestand der getemperten Proben wurde röntgenografisch ermittelt (Anhang, Bild B 3 bis Bild B 5). Nach einer Haltezeit von 20 bzw. 40 min wurden in den Proben neben Hämatit Sulfate unterschiedlicher Zusammensetzung festgestellt. Nach einer Haltezeit von einer Stunde waren die Sulfatverbindungen nur noch in Spuren vorhanden und der Pyrit war vollständig umgesetzt. In dieser Probe wurde Monosulfid nachgewiesen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass vor einer vollständigen Oxidation des Pyrits zu Hämatit Sulfate bzw. Keime von Sulfaten gebildet werden. Zudem scheint es vor der Oxidation zu einer Umsetzung der Doppel- in Monosulfide zu kommen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die Reaktion von Pyrit und unter oxidierenden Bedingungen entsprechend den von [GME 64] vorgeschlagenen Teilreaktionen



erfolgt. Zudem kann vor der Oxidation zu Hämatit auch eine Umsetzung gemäß (Gleichung 4.7) erfolgen:



In den sauerstofffreien Atmosphären ist die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Pyrit erwartungsgemäß gering, da der für die Oxidation des Schwefels notwendige Sauerstoff fehlt. Trotzdem wurde in beiden Gasatmosphären im Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C eine geringfügige Freisetzung von  $\text{SO}_2$  gemessen. Der für die Oxidation benötigte Sauerstoff stammt dabei vermutlich aus Verunreinigungen der Probe. Bei Temperaturen oberhalb von 750 °C war bei der in  $\text{CO}_2$ -haltiger Atmosphäre aufgeheizten Probe (Bild 4.2) zudem ein Anstieg der  $\text{SO}_2$ -Konzentration festzustellen. Dieser trat in reiner Stickstoffatmosphäre nicht auf. Gleichzeitig stieg dabei die  $\text{CO}$ -Konzentration in der Ofengasatmosphäre. Es lässt sich hieraus ableiten, dass bei hohen Temperaturen für die Oxidation des Sulfids Sauerstoff aus dem in der Gasatmosphäre enthaltenen  $\text{CO}_2$  bereitgestellt werden kann. In der Betriebspraxis hat diese Reaktion des Pyrits mit dem  $\text{CO}_2$  der Gasatmosphäre keinen Einfluss auf die Emissionssituation.

#### 4.5.2 $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Magnetkies

Neben Pyrit und Markasit kann als weiteres Eisensulfid Magnetkies ( $\text{FeS}$ ) in Ofenmehlen vorliegen. Ebenso wie für die Untersuchungen des Ausgasungsverhaltens von Pyrit und Markasit wurde Magnetkies als Mineralstufe aus dem Mineralienhandel bezogen und analysenfein aufgemahlen. Die Röntgenbeugungsanalyse ergab, dass in der als Markasit gekennzeichneten Probe neben verschiedenen

Monosulfiden Pyrit enthalten war (Anhang, Bild B 7). Ferner enthielt die Probe Verunreinigungen in Form eines Schichtsilicats.

Die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung des Magnetkieses unter den verschiedenen Gasatmosphären ist in Bild 4.4 dargestellt. Der Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre ähnelt den Verläufen bei der Entsäuerung von Pyrit. Die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus dem Magnetkies beginnt bei 390 °C und endet bei ca. 800 °C. Das Ausgasungsprofil ist durch einen einzelnen Peak gekennzeichnet. Wiederum ist an einer Peakflanke im Temperaturbereich zwischen 490 und 510 °C die Ausbildung einer Schulter zu erkennen, die auf erste Reaktionen an der Oberfläche des Magnetkieses oder auf Keimbildung von unterstöchiometrischen Sulfiden bzw. Sulfaten hindeuten. Aufgrund der Stöchiometrie von Magnetkies ist die Freisetzung von  $\text{SO}_2$  pro Gramm Probenmaterial wesentlich geringer als bei dem Pyrit. Aus der chemischen Analyse geht hervor, dass bei 580 °C mehr als 90 % des Sulfids oxidiert sind.

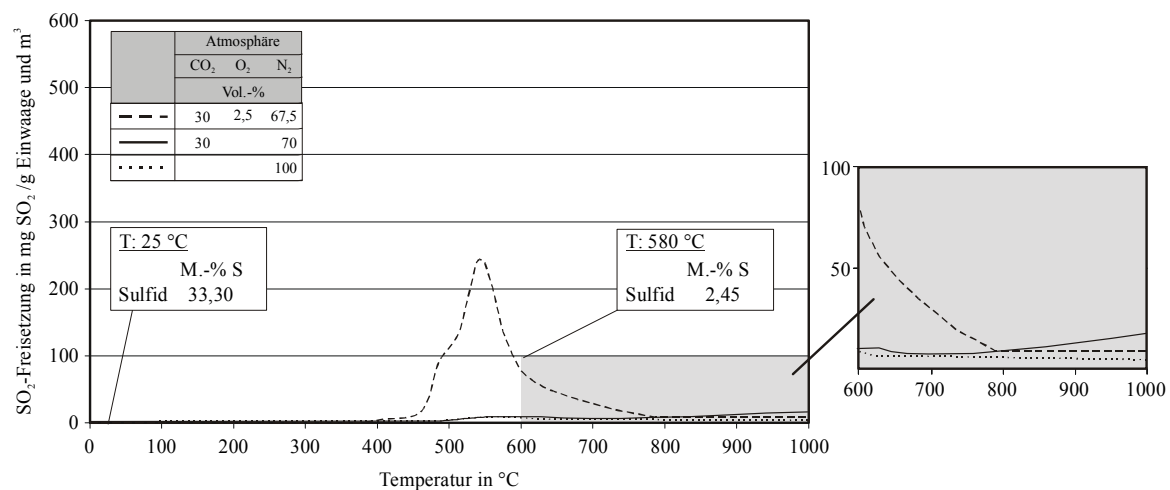


Bild 4.4:  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Magnetkies unter verschiedenen Gasatmosphären. Die Kästen kennzeichnen den Sulfidgehalt der Ausgangsprobe sowie der unter Standardgasatmosphäre getemperten Probe.

Das DTA-Signal in Bild 4.5 ähnelt in seinem Verlauf dem des Pyrits stark. Auch hierbei ist das Einsetzen einer exothermen Reaktion bei etwa 350 °C zu erkennen. Die exotherme Reaktion ist durch kleinere endotherme Vorgänge im Bereich 400 bis 550 °C unterbrochen. Das Hauptsignal einer endothermen Umwandlungsreaktion liegt bei 580 °C. Die kleineren endothermen Signale haben möglicherweise kristallchemische Ursachen. So ist Magnetkies in der Regel nicht ideal als  $\text{FeS}$  kristallisiert, sondern seine Zusammensetzung kann besser mit der allgemeinen Formel  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$  beschrieben werden. Demzufolge kann der Schwefel in diesen Strukturen unterschiedliche Gitterpositionen einnehmen, die in der Folge zu der Bildung unterschiedlicher Zwischenphasen führen können. Das große exotherme Signal ist vermutlich auf die Keimbildungsarbeit bei der Bildung von metastabilen Sulfaten zurückzuführen. Auch an dem bei 400 °C getemperten Magnetkies wurden Sulfate unterschiedlicher Zusammensetzung nachgewiesen (Anhang, Bild B 8). Die Vorgänge bei dessen Oxidation sind somit identisch mit denen bei der Oxidation des Pyrits.

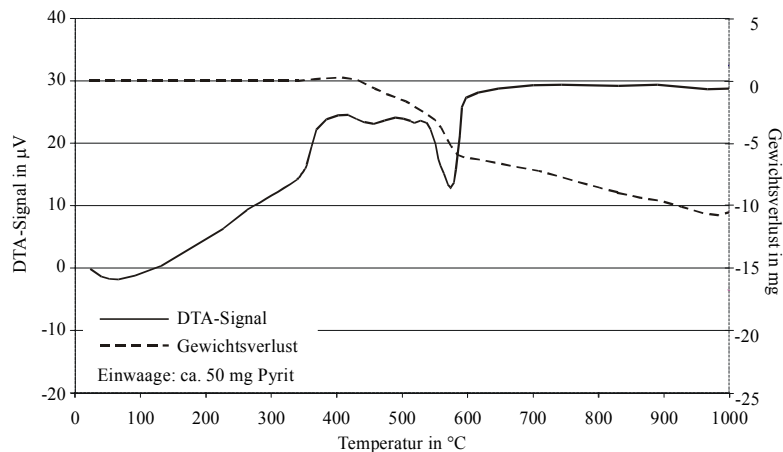


Bild 4.5: STA-Diagramm von Magnetkies; Trärgas: synthetische Luft

Ebenso wie bei der Reaktion der Doppelsulfide ist auch die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung des Magnetkieses in den sauerstofffreien Gasatmosphären gering. Auch hierbei konnte jedoch in der  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasatmosphäre oberhalb von  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Anstieg der  $\text{SO}_2$ - sowie der  $\text{CO}$ -Konzentration in der Gasatmosphäre festgestellt werden (Bild 4.4). Die Untersuchungen belegen somit einheitlich, dass bei hohen Temperaturen eine Oxidation des in Eisensulfiden vorliegenden Schwefels durch den im  $\text{CO}_2$  enthaltenen Sauerstoff stattfinden kann. Ob dies auch für andere Sulfidverbindungen gilt, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

#### 4.5.3 $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Calciumsulfit

Calciumsulfit ( $\text{CaSO}_3$ ) gelangt nicht mit den natürlichen Rohstoffen in das Ofensystem. In Ausnahmefällen, z. B. beim Einsatz von REA-Gips als sekundäre Rohstoffkomponente, kann Sulfit jedoch mit dem Rohmaterial in den Prozess gelangen. Ferner kann bei der Absorption von  $\text{SO}_2$  an  $\text{CaCO}_3$  in der Rohmühle sowie der Absorption von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beim Einsatz sekundärer Minderungsverfahren als Zwischenprodukt bei der Bildung von  $\text{CaSO}_4$  entstehen. Für die Untersuchungen wurde synthetisch Calciumsulfit aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$  hergestellt. Eine Mischung der beiden Substanzen wurde dazu in einem Molverhältnis von 1:1 30 min unter Argon Atmosphäre gerührt und abfiltriert. Das Reaktionsprodukt wurde danach mit Aceton gespült und bei ca.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Exsikkator bis zur Massekonstanz getrocknet. Eine vollständige Trocknung des Syntheseprodukts gelang nicht. Nach der Röntgenbeugungsanalyse des Syntheseprodukts (Anhang, Bild B 10), liegt das Calciumsulfit in der Form  $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$  vor. Eine Untersuchung der Proben mittels STA war nicht möglich, da infolge der Freisetzung des Kristallwassers und gleichzeitiger Freisetzung von  $\text{SO}_2$  schweflige Säuren gebildet werden, die zu einer Korrosion der Versuchsanlage geführt hätte.

Die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung des synthetisierten Calciumsulfits unter den  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasatmosphären mit und ohne Sauerstoff ist in Bild 4.6 und Bild 4.7 dargestellt. Die Konzentrationsprofile ähneln sich in ihrem Verlauf. Lediglich die Halbwertsbreite des Ausgasungspeaks ist in der sauerstofffreien Atmosphäre größer, während die maximale  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gasstrom in der sauerstoffhaltigen Gas-

atmosphäre höher liegt. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung beginnt bei etwa 300 °C und endet bei ca. 900 bis 1000 °C. Die Konzentrationsprofile sind durch jeweils einen einzelnen Peak gekennzeichnet, dessen Maximum bei etwa 600 °C liegt. An der Flanke des Peaks ist jeweils eine Schulter im Temperaturbereich von 400 bis 500 °C zu erkennen.

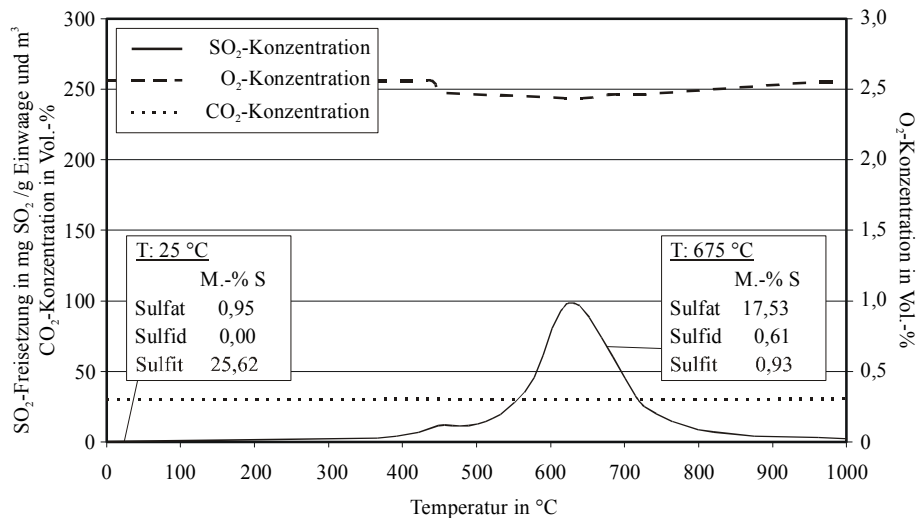
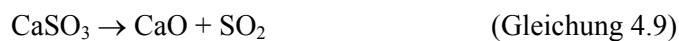


Bild 4.6: SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Calciumsulfid unter CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre mit 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>. In den Kästen ist die Schwefelverteilung in der Ausgangsprobe sowie der getemperten Probe dargestellt.

Zusätzlich sind in den Diagrammen die O<sub>2</sub>- (Bild 4.6) bzw. die CO<sub>2</sub>-Konzentration (Bild 4.7) der Gasatmosphäre dargestellt. Aus den dargestellten Konzentrationsverläufen lassen sich als Ursachen für die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Calciumsulfid die folgenden Reaktionsmechanismen ableiten. In der sauerstoffhaltigen Atmosphäre ist im Bereich der SO<sub>2</sub>-Freisetzung oberhalb von 400 °C eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der Ofenatmosphäre zu erkennen (Bild 4.6). Dies lässt auf eine Oxidation des Sulfits zu Sulfat schließen, die auch durch den Vergleich der Analysen der Ausgangsprobe mit einer bei 675 °C getemperten Probe belegt wird. So überwiegt in der getemperten Probe Schwefel in Form von Sulfat. Der Gesamtschwefelgehalt ist jedoch geringer als der der Ausgangsprobe. Da bei der Oxidation kein SO<sub>2</sub> abgespalten wird (vgl. Gleichung 4.8), muss parallel eine Dissoziation des Calciumsulfits zu CaO und SO<sub>2</sub> stattfinden (vgl. Gleichung 4.9).



Ferner deutet die Bildung von Sulfid darauf hin, dass bei der Zersetzung des Sulfits eine Disproportionsreaktion entsprechend der Gleichung



stattfinden kann.

Eine Quantifizierung der einzelnen Reaktionsschritte war auf Basis der Versuchsergebnisse nicht möglich.

Ein anderer Reaktionsmechanismus muss bei der SO<sub>2</sub>-Freisetzung von Calciumsulfid in der sauerstofffreien, CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre zugrunde gelegt werden (Bild 4.7). Die Bildung von Sulfaten und Sulfiden sowie das Verhältnis von Sulfat- zu Sulfidschwefel von ca. 3 : 1 deutet auf die Disproportionierungsreaktion entsprechend Gleichung 4.10 hin. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung hingegen beruht auf der Reaktion:

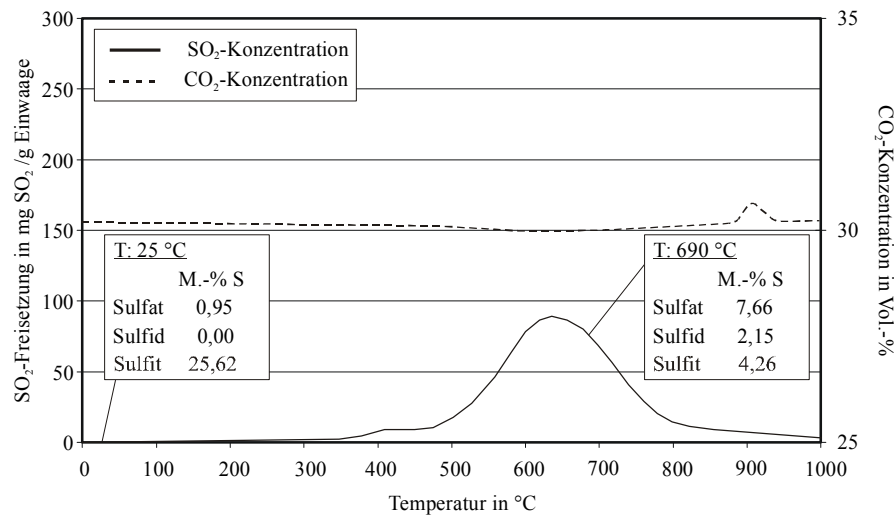


Bild 4.7: SO<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Calciumsulfid bzw. CaCO<sub>3</sub> unter CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre. In den Kästen ist die Schwefelverteilung in der Ausgangsprobe sowie der getemperten Probe dargestellt.

Obwohl die Affinität des Calciums zu SO<sub>2</sub> höher ist, findet in dieser Atmosphäre aufgrund des hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks eine Reaktion mit dem CO<sub>2</sub> statt. Den Beleg für die Bildung des Calciumcarbonats liefert der Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom. Zum einen sinkt der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Ofenatmosphäre parallel zu der Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus der Probe (Bild 4.7). Zum anderen ist im Temperaturbereich von 880 bis 950 °C eine Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Ofenatmosphäre zu erkennen, die auf die Zersetzung von Calciumcarbonat zurückgeführt werden kann.

In der reinen Stickstoffatmosphäre beginnt die Zersetzung des Calciumsulfits erst bei einer Temperatur von ca. 600 °C. Die Ursache dafür liegt in der Abwesenheit von O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, die offenbar die Dissoziation des Sulfits begünstigen. Die Zersetzung findet in zwei Stufen mit Maxima bei 820 und 950 °C statt und ist bei etwa 1000 °C abgeschlossen. Die Ursachen für die zweistufige Zersetzung können durch die vorliegenden Untersuchungen nicht geklärt werden. Anscheinend kommt es jedoch vor einer Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus den Proben zunächst zu einer Disproportionierung entsprechend Gleichung 4.10. Hierauf deuten die hohen Anteile von Sulfat und Sulfid in der bei 780 °C getemperten Probe. Mehr oder weniger parallel findet die Zersetzung der Produkte der Disproportionierung unter Freisetzung von SO<sub>2</sub> statt, so dass bei 930 °C nur noch geringe Gehalte an Sulfat und Sulfid in der getemperten Probe nachzuweisen waren.



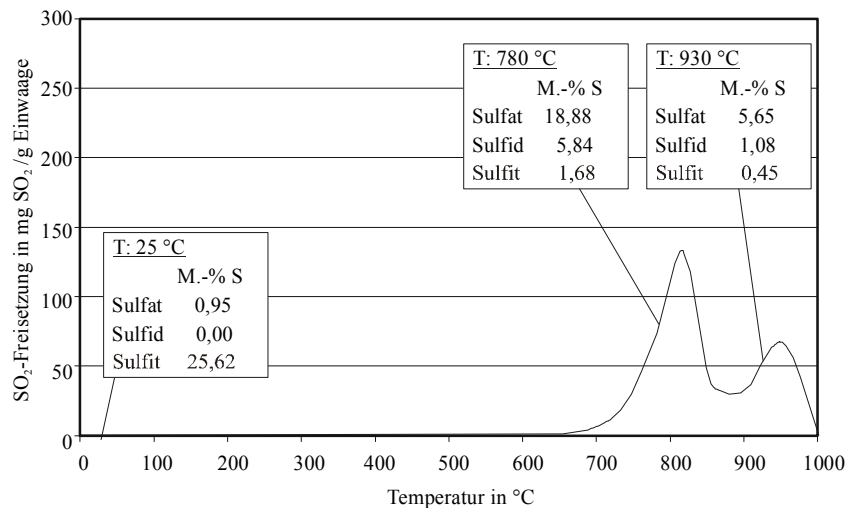
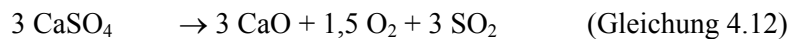


Bild 4.8: SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Calciumsulfit unter Stickstoffatmosphäre. In den Kästen ist die Schwefelverteilung in der Ausgangsprobe sowie der getemperten Probe dargestellt.

Da in der Ofenatmosphäre kein Sauerstoff zur Verfügung steht, muss der für die Oxidation des Sulfids benötigte Sauerstoff aus dem gebildeten Sulfat bereit gestellt werden, das offensichtlich unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es denkbar, dass die SO<sub>2</sub>-Freisetzung entsprechend den folgenden Teilreaktionen verläuft:



#### 4.6 Einbindung von SO<sub>2</sub> durch verschiedene Ofenmehlbestandteile

Die in Kap. 4.5 dargestellten Versuche an Mineralphasen haben gezeigt, dass bei der Oxidation der Sulfide die Menge des freigesetzten SO<sub>2</sub> mit der Stöchiometrie der Verbindungen korrespondiert. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Ofenmehlen hängt jedoch nicht nur von der Zersetzung in den Rohstoffen enthaltenen Sulfide ab, sondern es kann auch zu einer Einbindung von SO<sub>2</sub> durch die weiteren im Rohmehl enthaltenen Bestandteile kommen. Diese sich überlagernden Reaktionen können dazu führen, dass die SO<sub>2</sub>-Freisetzung nicht proportional zum Sulfidgehalt der Mehle verläuft (vgl. Kap. 2.4.1.1). Welche Bestandteile des Rohmehls zu einer Verringerung von SO<sub>2</sub>-Emissionen führen können, ist nicht ausreichend geklärt. Aus diesem Grund wurde der Einfluss verschiedener Rohmehlbestandteile auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung im Laborversuch analysiert.

Die möglichen Reaktionspartner für das SO<sub>2</sub> sind zahlreich und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht im vollständigen Umfang untersucht werden. Bei den Versuchen wurden daher die wichtigsten Haupt- (CaCO<sub>3</sub>, CaO) und Nebenbestandteile (MgO, Ammoniumverbindungen) des Ofenmehls untersucht. Um einer möglichen katalytischen Wirkung auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung nachzugehen, wurde ferner auch die Wirkung von MnO analysiert. Zusätzlich wurde der Einfluss des Additivs Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht, das zur SO<sub>2</sub>-Minderung in den oberen Zyklonstufen eingesetzt wird. Tastversuche an einigen weiteren mineralischen Komponenten des Ofenmehls, wie z. B. Tonmineralen und Carbonaten, zeig-

ten, dass diese Stoffe die SO<sub>2</sub>-Freisetzung nicht beeinflussen. Auf eine gesonderte Darstellung dieser Komponenten wird daher im folgenden verzichtet.

Für die Untersuchungen wurden jeweils ca. 800 mg der entsprechenden Probe in ein Schiffchen eingewogen und in einer Atmosphäre aus 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> mit einer Rate von ca. 65 °C/min auf eine maximale Temperatur von 1000 °C erhitzt. Bei allen Versuchen wurde in dem Gasstrom eine SO<sub>2</sub>-Konzentration von 1460 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (500 ppm SO<sub>2</sub>) eingestellt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom bestimmt. Zusätzlich wurde in einigen Fällen der Einfluss von Feuchtigkeit auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung analysiert. Hierzu wurde die Gasatmosphäre mit 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O beaufschlagt.

#### 4.6.1 Calciumcarbonat

Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) ist die Hauptkomponente des Ofenmehls. Die Untersuchung hieran sollte zeigen, inwieweit ein Teil des rohmaterialbedingten Schwefeldioxids durch diese im großen Überschuss vorliegende Verbindung eingebunden werden kann. Bild 4.9 zeigt das Ergebnis der Untersuchung.

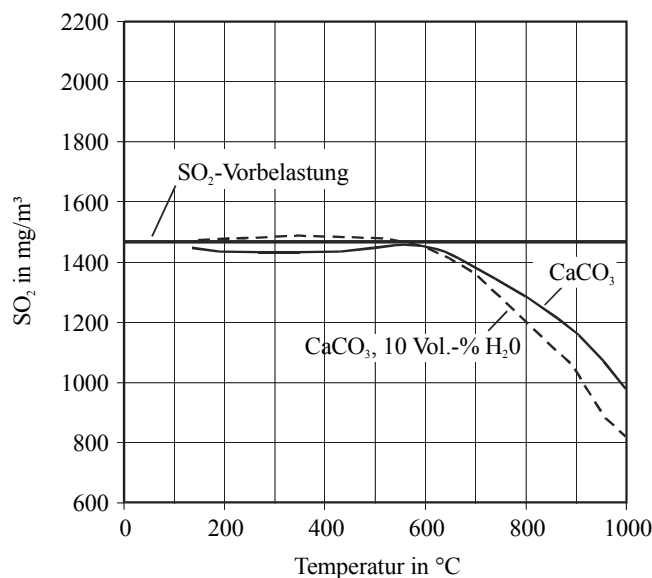


Bild 4.9: Einbindung von SO<sub>2</sub> aus der Gasatmosphäre durch CaCO<sub>3</sub>

Bis zu einer Temperatur von 600 °C entspricht die SO<sub>2</sub>-Konzentration des Gasstroms sowohl in der wasserdampffreien als auch in der wasserdampfhaltigen Atmosphäre der SO<sub>2</sub>-Vorbelastung. Erst oberhalb von 600 °C setzt eine deutliche Verminderung der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom ein. Dabei bewirkt die feuchte Atmosphäre eine erhöhte Einbindungsrate. Nach [SPR 64] wird in Gegenwart von Wasserdampf die Reaktion von CaCO<sub>3</sub> mit SO<sub>2</sub> durch eine sinkende Aktivierungsenergie gefördert. Möglicherweise spielt dabei aber auch eine Reaktion von frisch gebildetem CaO mit schwefliger Säure gemäß den Gleichungen 4.14 bis 4.16 eine Rolle:





Nach diesen Ergebnissen, ist eine Minderung von  $\text{SO}_2$  aus dem Gasstrom durch die Reaktion mit  $\text{CaCO}_3$  bei technischen Verweilzeiten erst bei höheren Temperaturen zu erwarten. Grundvoraussetzung für die Reaktion ist demnach die Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ , die nach [LOC 00] unter technischen Bedingungen ab ca. 600 °C einsetzen kann.

#### 4.6.2 Calciumoxid

In Folge einer unvollständigen Abscheidung der Zyklonstufen kann als weitere Calciumverbindung Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) in einem gewissen Maß mit dem Gasstrom aus der Entsäuerungszone in die oberen Zyklonstufen transportiert werden und dort die Wiedereinbindung des  $\text{SO}_2$  begünstigen. Die Untersuchung von  $\text{CaO}$  sollte zudem zeigen, inwieweit sich Branntkalk als Additiv zur sekundären  $\text{SO}_2$ -Minderung, ggf. unter der Zugabe von Wasser, in bestimmten Temperaturbereichen eignet. Die  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch  $\text{CaO}$  ist in Bild 4.10 dargestellt. Danach bindet  $\text{CaO}$  im gesamten Temperaturbereich von unter 100 °C bis 1000 °C  $\text{SO}_2$  ein. Das Minimum der  $\text{SO}_2$ -Einbindung liegt bei etwa 700 °C. Es ist daher davon auszugehen, dass es zunächst zu einer Einbindung des  $\text{SO}_2$  an den Oberflächen der  $\text{CaO}$ -Partikel kommt. Nach Absättigung dieser Oberflächen steigt die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gasstrom zunächst an und erreicht bei 700 °C ein Maximum. Erst bei Temperaturen oberhalb von 700 °C scheint aufgrund der besseren Reaktionsbedingungen eine Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit weiteren Oberflächen im Inneren der Partikel stattzufinden (vgl. 2.4.1.1). Die Anwesenheit von Wasserdampf in der Gasatmosphäre wirkt sich dabei kaum auf die Wirkung des Calciumoxids aus.

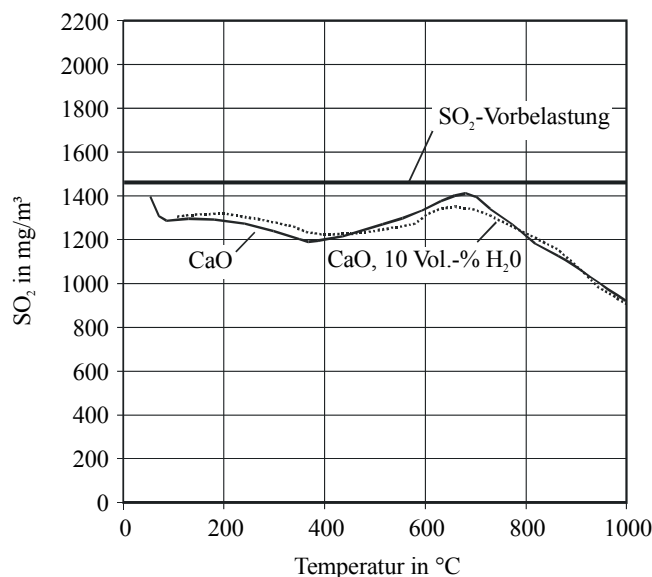


Bild 4.10: Einbindung von  $\text{SO}_2$  aus der Gasatmosphäre durch Calciumoxid

Die im Vergleich zum  $\text{CaCO}_3$  günstigere Wirkung kann darauf zurückgeführt werden, dass die entsäuerte Form direkt für die Reaktion mit dem  $\text{SO}_2$  zur Verfügung steht und nicht erst durch Dissoziati-

on gebildet werden muss. Versuche zur Emissionsminderung mit Branntkalk in Zementwerken zeigten demgegenüber keine signifikante Minderungswirkung des CaO. Möglicherweise ist dafür in dem in den oberen Zyklonstufen vorliegenden Temperaturbereich eine vorwiegend physikalische Bindung des SO<sub>2</sub> an der begrenzten Oberfläche des Additivs verantwortlich. Eine Nutzung von Branntkalk als Additiv erscheint daher – auch unter der Zugabe von Wasser - nur begrenzt erfolgversprechend.

#### 4.6.3 Calciumhydroxid

Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) wird im Bereich der oberen Zyklonstufen als gängigstes Additiv zur SO<sub>2</sub>-Minderung eingesetzt. Die SO<sub>2</sub>-Einbindung ist in Bild 4.11 dargestellt. Entsprechend den Erfahrungen aus der Betriebspraxis zeigen die Laboruntersuchungen eine deutliche Minderung des SO<sub>2</sub>-Gehalts in der Ofenatmosphäre durch das Ca(OH)<sub>2</sub>. Die SO<sub>2</sub>-Bindung setzt dabei bereits ab einer Temperatur von ca. 50 °C ein. Eine etwas verstärkte SO<sub>2</sub>-Einbindung ist ab einer Temperatur von ca. 700 °C festzustellen. Bis zu dieser Temperatur hat die Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre keinen wesentlichen Einfluss auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung. Erst oberhalb dieser Temperatur ist eine verstärkte Einbindung in der wasserdampfhaltigen Gasatmosphäre festzustellen. Das Ergebnis zeigt, dass die Reaktion des SO<sub>2</sub> mit dem Calcium zunächst über das vorhandene Hydratwasser erfolgt. Während der Entwässerung des Ca(OH)<sub>2</sub> zwischen 400 und 600 °C werden neue, reaktive Oberflächen gebildet. Es kommt unter der wasserdampffreien Gasatmosphäre zu einer Reaktion mit dem frisch gebildeten CaO. Die Reaktion wird in Gegenwart von Wasserdampf gefördert.

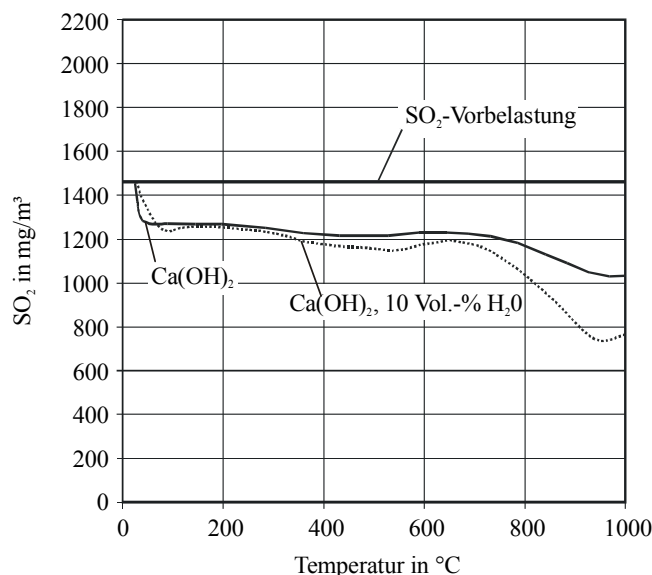


Bild 4.11: Einbindung von SO<sub>2</sub> aus der Gasatmosphäre durch Calciumhydroxid

Aus den Laborversuchen kann nur eine geringfügig verbesserte Einbindungswirkung des Calciumhydroxids im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C im Vergleich zu CaO abgeleitet werden. Die Betriebspraxis zeigt demgegenüber, dass Ca(OH)<sub>2</sub> in diesem Temperaturbereich zu einer wesentlich besseren SO<sub>2</sub>-Einbindung als CaO führt. Die Ursachen für die unterschiedliche Auswirkung der Additive

im Labor- und Betriebsversuch können anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht geklärt werden.

#### 4.6.4 Magnesiumoxid

Magnesium liegt in weit geringeren Mengen in den Rohstoffen vor als Calcium. In den Rohstoffen ist es meist in Form von Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), weniger häufig als Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) enthalten. Die Zersetzung des  $\text{MgCO}_3$  beginnt bei einer Temperatur von 600 °C, die des Dolomits bei einer Temperatur von 700 °C [ECK 95].  $\text{MgO}$  kann jedoch ebenso wie  $\text{CaO}$  durch eine unvollständige Abscheidung der Zyklonstufen mit dem Gasstrom in die oberen Zyklonstufen transportiert werden und dort zu einer Einbindung von  $\text{SO}_2$  beitragen. Bild 4.12 zeigt den Einfluss von  $\text{MgO}$  auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung. Bis zu einer Temperatur von 900 °C hat Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) einen ähnlichen Einfluss wie das Calciumoxid (Bild 4.12). Demnach kann auch  $\text{MgO}$  zu einer Verminderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen beitragen. Oberhalb von 900 °C steigt die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der Gasatmosphäre stark an. Der Anstieg ist auf die Zersetzung des gebildeten Magnesiumsulfats zurückzuführen. Der Zusatz von Wasserdampf zur Gasatmosphäre verändert die  $\text{SO}_2$ -Einbindung nur geringfügig.

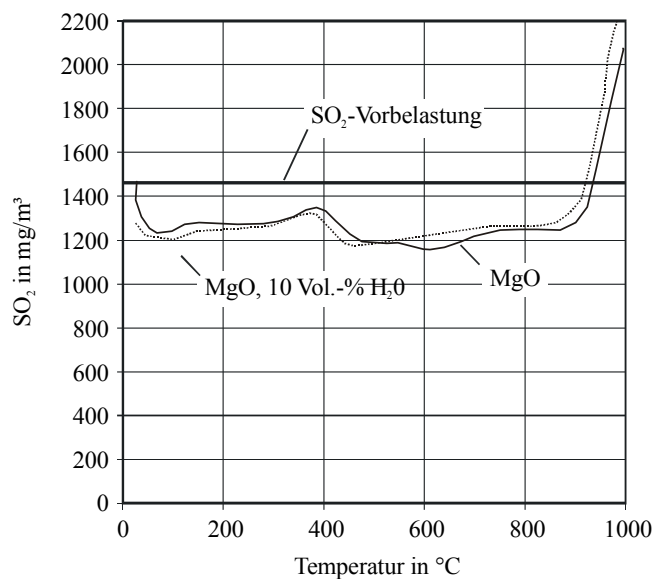


Bild 4.12: Einbindung von  $\text{SO}_2$  aus der Gasatmosphäre durch Magnesiumoxid

#### 4.6.5 Ammoniumcarbonat

Zementrohstoffe enthalten in Spuren auch Ammoniumverbindungen, die beim Aufwärmen des Ofenmehls in der oberen Zyklonstufe zersetzt werden und dabei Ammoniak freisetzen. Das Rohgas nach Wärmetauscher kann daher nach Messungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie  $\text{NH}_3$ -Gehalte von wenigen Milligramm bis über 100 mg/m<sup>3</sup> aufweisen. Aus der Kraftwerkstechnik ist bekannt, dass das gasförmige Ammoniak mit  $\text{SO}_2$  zu Ammoniumsulfaten reagieren und  $\text{SO}_2$  somit einbinden kann. Dieser Effekt wurde insbesondere nach einer Oxidation des  $\text{SO}_2$  in SCR-Katalysatoren zu  $\text{SO}_3$  beobachtet.

Für die Laborversuche wurde stellvertretend für die Ammoniumverbindungen Ammoniumcarbonat ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) in trockener Gasatmosphäre verwendet. In Bild 4.13 ist deutlich zu erkennen, dass das  $\text{SO}_2$  sofort nach Einbringen der Probe in den Ofen vollständig gebunden wird. Für den genannten Effekt dürfte die Bildung von Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat verantwortlich sein [ROE 91]. Diese Verbindungen sind dampfförmig und kondensieren bei Temperaturen unter  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Im Vergleich zum realen Prozess war das Verhältnis  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  im Laborversuch jedoch sehr groß, so dass die Bedingungen für eine Reaktion begünstigt waren. Betriebsversuche des Forschungsinstituts der Zementindustrie haben gezeigt, dass in der Praxis  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  im Rohgas nach Wärmetauscher durchaus gleichzeitig vorliegen können.

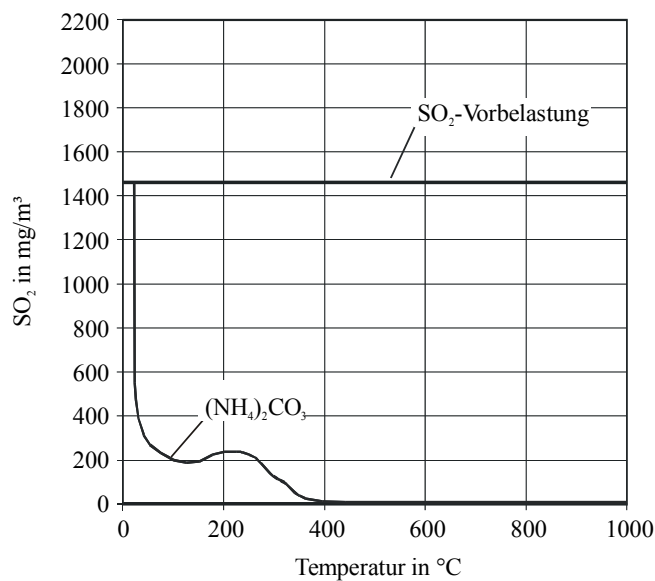


Bild 4.13: Einbindung von  $\text{SO}_2$  aus der Gasatmosphäre durch Ammoniumcarbonat

#### 4.6.6 Manganoxid

Für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  spielen möglicherweise auch katalytische Effekte eine Rolle. So weisen nach Untersuchungen von [HAU 76] Manganverbindungen katalytische Eigenschaften in Bezug auf die Oxidation von  $\text{SO}_2$  auf. Hierbei kommt es zu einer Oxidation des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in der Gasphase. Das Reaktionsprodukt liegt dabei in Form von Aerosolen vor. Im Zementherstellungsprozess tritt Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) in Spuren im Rohmaterial auf. Neben einer katalytischen Wirkung des Manganoxids besteht auch die Möglichkeit, dass  $\text{MnO}_2$   $\text{SO}_2$  durch die Bildung von  $\text{MnSO}_4$  bindet. Um eine mögliche katalytische Wirkung von  $\text{MnO}_2$  auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch das Ofenmehl zu prüfen, wurde die  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch reines Manganoxid sowie die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung von Ofenmehl mit und ohne den Zusatz von 5 M.-%  $\text{MnO}_2$  durchgeführt. Hierzu wurden von dem Ofenmehl bzw. dem mit  $\text{MnO}_2$  gemischten Ofenmehl jeweils ca. 800 mg eingewogen. Die Einwaage der analysierten reinen  $\text{MnO}_2$ -Probe entsprach der dem Ofenmehl zugesetzten Menge von 40 mg.

In Bild 4.14 sind die Freisetzungs- bzw. Einbindungsprofile der Stoffe dargestellt. Die Untersuchungen ergaben, dass reines  $\text{MnO}_2$  oberhalb von  $420\text{ }^\circ\text{C}$  erhebliche Mengen an  $\text{SO}_2$  einbindet. Dabei ist

ein Einbindungsminimum bei 780 °C festzustellen. Die Ursache für das Einbindungsminimum bei ca. 780 °C konnte nicht geklärt werden.

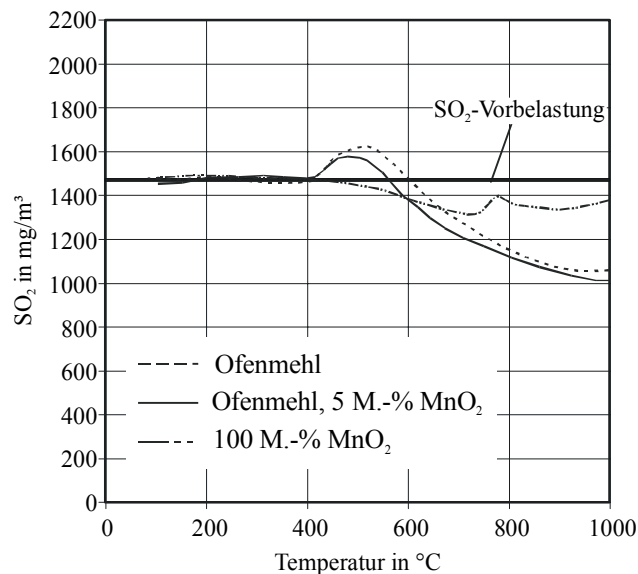


Bild 4.14: Thermogramme von Rohmehl mit Manganoxid

Aus dem Verlauf der SO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasatmosphäre des Ofenmehls sowie des Ofenmehl/MnO<sub>2</sub>-Gemisches geht hervor, dass im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C eine Freisetzung von SO<sub>2</sub> erfolgt. Der qualitative Verlauf des SO<sub>2</sub>-Profils bleibt auch in dem Ofenmehl, dem MnO<sub>2</sub> zugesetzt wurde, erhalten. Die aus der Probe des Ofenmehl/MnO<sub>2</sub>-Gemisches freigesetzte Menge an SO<sub>2</sub> ist erwartungsgemäß geringer als bei dem reinen Ofenmehl. Bei höheren Temperaturen findet in beiden Proben eine vergleichbare Einbindung von SO<sub>2</sub> aus der Gasatmosphäre statt.

Die rechnerische Auswertung der Profile mittels Integration ergab, dass die geringere Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus dem Ofenmehl/MnO<sub>2</sub>-Gemisch auf die durch den Zusatz von MnO<sub>2</sub> verringerte Menge an Ofenmehl sowie auf die Bildung von MnSO<sub>4</sub> zurückgeführt werden kann. Eine darüber hinausgehende katalytische Wirkung des MnO<sub>2</sub> kann anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden.

#### 4.7 Untersuchungen an Ofenmehlen

Die bisher vorgestellten Untersuchungen dienen dazu, eine Basis für die Interpretation, der SO<sub>2</sub>-Freisetzungsprofile von Ofenmehlen zu schaffen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine eindeutige Zuordnung der SO<sub>2</sub>-Freisetzung zu einzelnen Schwefelverbindungen in den Ofenmehlen nicht immer möglich ist, da sowohl die Entgasungsreaktionen als auch die Einbindungsvorgänge z. T. in gleichen Temperaturbereichen ablaufen. Im Folgenden wird die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Ofenmehlen beschrieben, die auch bei den Betriebsversuchen (Kap. 5) zum Einsatz kamen. Die Bezeichnungen der Ofenmehle entsprechen denen der Ofenanlagen in Kap. 5.

#### 4.7.1 Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ofenmehle

Für vergleichende Untersuchungen der verschiedenen Einflussgrößen auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung unterschiedlicher Ofenmehle wurden vier Ofenmehle aus den Ofenanlagen Z2, Z4, Z5 und R1 (vgl. Kap. 5.1) ausgewählt. Die Gehalte verschiedener Schwefelspezies in diesen Ofenmehlen ist in Tafel 4.3 dargestellt. Die vollständigen chemischen Analysen sind im Anhang in Tafel A 2 zusammengestellt. Aus den Analysen wird deutlich, dass sich die Ofenmehle deutlich in ihren Schwefelgehalten unterscheiden. Der überwiegende Anteil des Schwefels liegt dabei in Form von Sulfid- oder Sulfatschwefel vor. Der Sulfitgehalt der Mehle lag in allen Fällen im Bereich der Nachweisgrenze.

Tafel 4.3: Schwefelgehalte der untersuchten Ofenmehle

Schwefelspezies	Einheit	Ofenmehl			
		Z2	Z4	Z5	R1
Sulfat	M.-% SO <sub>3</sub>	0,15	0,23	0,31	0,10
Sulfid		0,38	0,55	0,48	0,30
Sulfit		0,03	0,03	0,04	0,01
Gesamtschwefel		0,56	0,81	0,83	0,41

Der Phasenbestand der Ofenmehle wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Die Röntgenbeugungsdiagramme befinden sich im Anhang in Bild B 11 bis Bild B 14. Der Phasenbestand der verschiedenen Ofenmehle unterscheidet sich nur geringfügig. Als wichtigste Phasen enthalten sie Calcit und Quarz. Daneben sind geringe Gehalte von Schichtsilicaten (Muscovit, Kaolinit, Clinochlor) sowie in den Ofenmehlen Z4 und R1 das Mineral Ankerit enthalten. Schwefelhaltige Verbindungen konnten in keinem der untersuchten Ofenmehle nachgewiesen werden, da diese in zu geringen Gehalten vorliegen und somit bei der Analyse nicht erfasst werden können.

#### 4.7.2 SO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten verschiedener Ofenmehle

Die Untersuchung der Ofenmehle auf ihr Ausgasungsverhalten sowie die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten der verschiedenen Ofenmehle erfolgten in einer Gasatmosphäre von 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 67,5 Vol.-% N<sub>2</sub>. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 70 °C/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C aufgeheizt. Zur Auswertung wurde die jeweils aus den Proben freigesetzte Menge an SO<sub>2</sub> mittels einer Integration über die SO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasatmosphäre ermittelt. Aus dem Sulfidgehalt der Mehle wurde berechnet, wie viel SO<sub>2</sub> bei einer vollständigen Oxidation des Ofenmehls freigesetzt werden kann. Nach Gleichung 4.17 wurde der SO<sub>2</sub>-Freisetzungsanteil FR für die verschiedenen Ofenmehle berechnet.

$$FR = \frac{m_{SO_2} \cdot M_s}{m \cdot C_{m,Sulfid} \cdot M_{SO_2}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{Gleichung 4.17})$$

$C_{m, Sulfid}$  Massenkonzentration an Sulfid [kg/kg Probe]

$M_s$  Atommasse S = 32,06 [g/mol]



$M_{\text{SO}_2}$	Molmasse $\text{SO}_2 = 64,06$	[g/mol]
$m_{\text{SO}_2}$	emittierte $\text{SO}_2$ -Masse	[kg]
$m$	Probenmasse	[kg]

Der Zusammenhang zwischen dem Sulfidgehalt der Ofenmehle und der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung ist in Bild 4.15 dargestellt. Die dem Bild zugrunde liegenden Daten befinden sich in Tafel A 3 im Anhang. Zur Darstellung eines repräsentativen Datenfeldes wurden zusätzlich zu den Daten der Ofenmehle der Anlagen Z2, Z4, Z5 und R1 Daten von [ECK 95] in die Grafik aufgenommen.

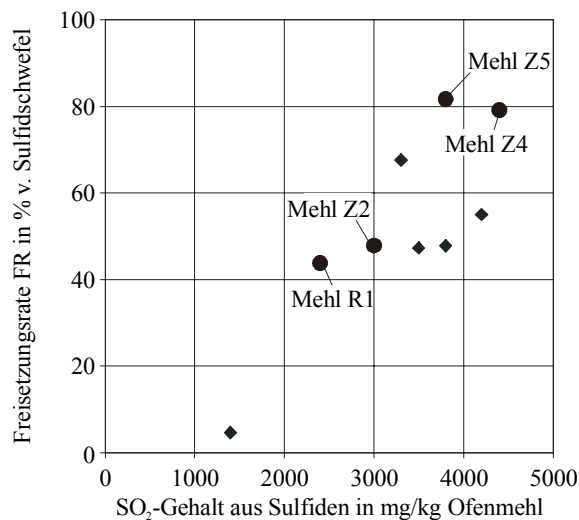


Bild 4.15: Freisetzungsraten von Ofenmehlen aus verschiedenen Anlagen; die nicht gekennzeichneten Daten stammen aus [ECK 95]

Es wird deutlich, dass sich die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus den verschiedenen Ofenmehlen z. T. deutlich unterscheidet. Bei keinem der untersuchten Mehle wurden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen 100 % des oxidierbaren Sulfidschwefels freigesetzt. Die freigesetzte  $\text{SO}_2$ -Menge der meisten Ofenmehle schwankt zwischen ca. 45 und 80 % des oxidierbaren Sulfidschwefels. Ein Ofenmehl hebt sich mit einem freigesetzten  $\text{SO}_2$ -Anteil von nur 5 % erheblich von dem Verhalten der anderen Mehle ab. Dieses Mehl ist im Vergleich zu den Ofenmehlen durch einen deutlich geringeren Sulfidgehalt gekennzeichnet. Die geringe  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus diesem Mehl könnte ein Hinweis darauf sein, dass ein bestimmter Mindestgehalt an  $\text{SO}_2$ , das aus dem Sulfidschwefel gebildet wird, direkt durch die anderen Ofenmehlbestandteile wieder eingebunden wird. Auch die untereinander abweichende  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus den anderen Ofenmehlen ist offenbar auf unterschiedliche Einbindungspotentiale der Mehle zurückzuführen.

#### 4.7.3 $\text{SO}_2$ -Freisetzungsprofile verschiedener Ofenmehle

Neben dem Anteil des freigesetzten  $\text{SO}_2$  unterscheidet sich auch der Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur deutlich. Die Ausgasungsprofile der Ofenmehle Z2, Z4, Z5 und R1 in  $\text{SO}_2$ -freier Standardgasatmosphäre sind in Bild 4.16 dargestellt. Das Bild zeigt, dass bei allen Ofenmehlen die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung in einem Temperaturbereich zwischen 390 und 800 °C erfolgt. Das Maximum der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung liegt bei den Ofenmehlen der Anlagen Z2 und Z4 bei einer Temperatur

von ca. 460 °C. Bei dem Mehl von Ofenanlage Z5 liegt das Maximum der SO<sub>2</sub>-Freisetzung bei einer Temperatur von ca. 580 °C. Ferner ist ein zweites, kleineres Maximum in einem Temperaturbereich von ca. 470 bis 530 °C zu erkennen. Für das Ofenmehl der Anlage R1 sind ebenfalls zwei Maxima der SO<sub>2</sub>-Freisetzung kennzeichnend. Diese liegen bei 500 und 590 °C. Gegenüber Ofenmehl Z5 liegt das Hauptmaximum jedoch bei der tieferen Temperatur.

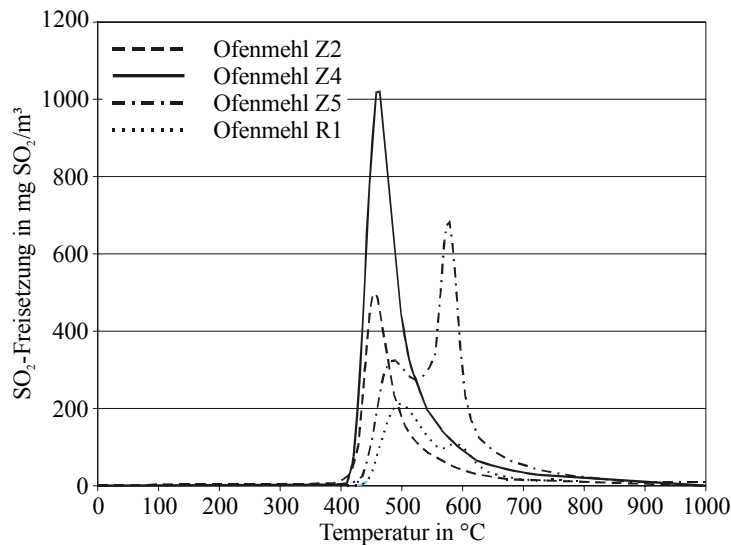


Bild 4.16: SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus den Ofenmehlen der Anlagen Z2, Z4, Z5 und R1 (Standardgasatmosphäre)

Die chemisch-mineralogische Charakterisierung der Ofenmehle lässt keine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Mehle zu. Aus diesem Grund wurde der Einfluss

- der Verteilung der Sulfide in den Ofenmehlen,
- organischer Komponenten in den Ofenmehlen,
- der Zusammensetzung der Gasatmosphäre sowie
- der Temperatur bei Mehlaufgabe in den Vorwärmer

auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus den Mehlen untersucht.

#### 4.7.4 Verteilung der Sulfide in den Ofenmehlen

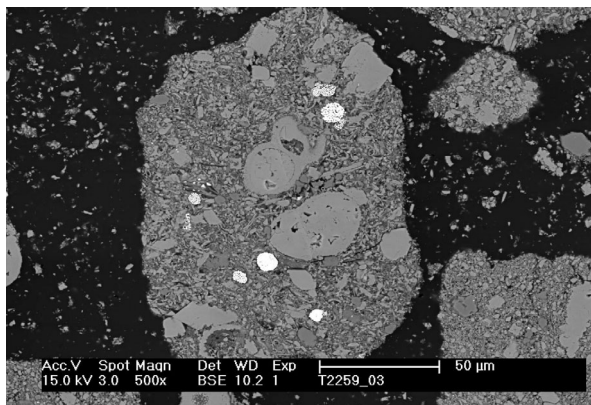
Die in Kap. 4.7.1 vorgestellten Untersuchungen an den Ofenmehlen ergaben, dass der Schwefelgehalt der Mehle sich z. T. deutlich unterschied. In allen Mehlen lag jedoch der überwiegende Anteil des Schwefels als Sulfid vor. Sofern nur die Bindungsform und der Gesamtgehalt der Sulfide für die SO<sub>2</sub>-Freisetzung von Bedeutung wäre, dürften sich demnach die Profile der SO<sub>2</sub>-Freisetzung nur durch ihre Größe, nicht aber in ihrem Verlauf unterscheiden. Wie in Kap. 4.7.2 und 4.7.3 jedoch gezeigt wurde, unterscheiden sich die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten sowie die Profile der SO<sub>2</sub>-Freisetzung einzelner Ofenmehle erheblich.

Einen Einfluss auf das SO<sub>2</sub>-Freisetzungsverhalten der Ofenmehle kann möglicherweise die Verteilung der Sulfide im Ofenmehl haben. Es ist anzunehmen, dass sich die Ausbildung der im Ofenmehl vor-

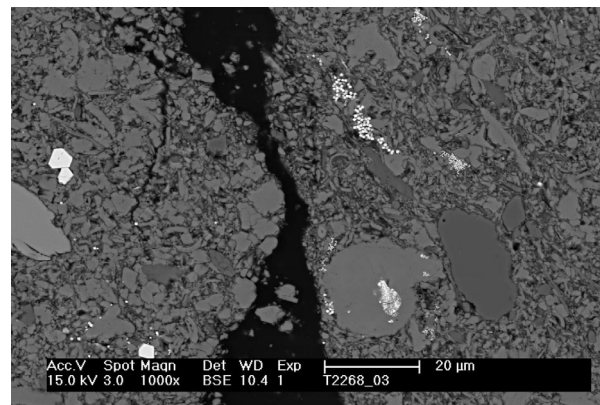
liegenden Sulfide, d.h. ihrer Korngrößenverteilung und ihr Verwachsungsgrad mit den Ofenmehlbestandteilen, deutlich unterscheiden kann. Aufgrund verschieden hoher Angebote an Reaktionsflächen am Ort der Oxidation der Sulfide ist es denkbar, dass unterschiedliche Anteile des  $\text{SO}_2$  direkt wieder eingebunden werden. Es wurde daher untersucht, in welcher Form die Sulfide in den Ofenmehlen vorliegen.

Bild 4.17 bis Bild 4.20 zeigen Aufnahmen von Anschliffen der untersuchten Mehle, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) im BSE-Modus (Back Scattered Electrons) aufgenommen wurden (vgl. Kap. 4.3.4). Die Eisensulfide erscheinen aufgrund ihrer gegenüber der Ofenmehlmatrix höheren mittleren Ordnungszahl in diesem Modus als fast weiße Bereiche. Die Bildausschnitte wurden so gewählt, dass die für das jeweilige Mehl typischen Erscheinungsformen der Eisensulfide darin erfasst sind.

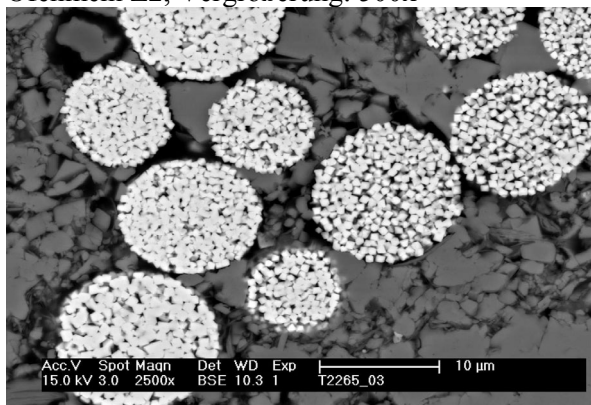
In Ofenmehl Z2 (Bild 4.17) liegen die Sulfide nahezu ausschließlich im Inneren poröser Ofenmehlpartikel vor. Es sind dabei überwiegend rundliche Eisensulfidagglomerationen zu erkennen, die einen Durchmesser von bis zu 10  $\mu\text{m}$  aufweisen. Bei höherer Vergrößerung wird deutlich, dass die Agglomerationen aus einer Vielzahl idiomorph kristallisierter Pyritkriställchen aufgebaut sind. Die Korngröße dieser Kristalle liegt unterhalb von 1  $\mu\text{m}$ . Bei dieser Art des Pyrits handelt es sich um sogenannte „vererzte Bakterien“ [ROE 79].



Ofenmehl Z2, Vergrößerung: 500x



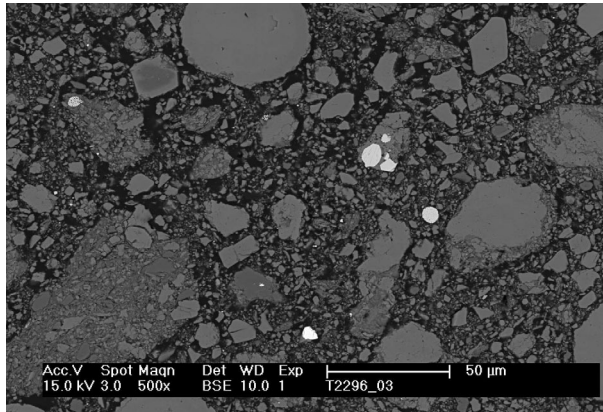
Vergrößerung: 1000x



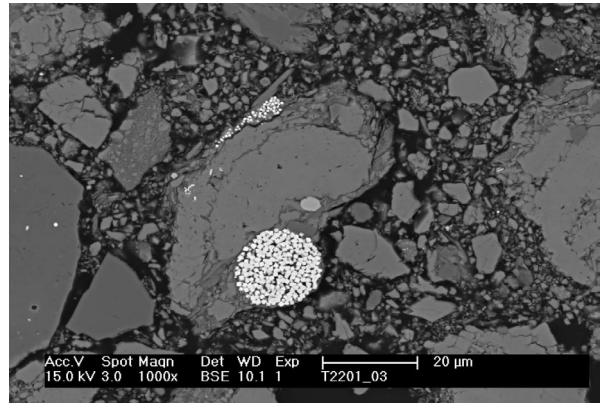
Vergrößerung: 2500x

Bild 4.17: Verteilung der Sulfide in Ofenmehl Z2

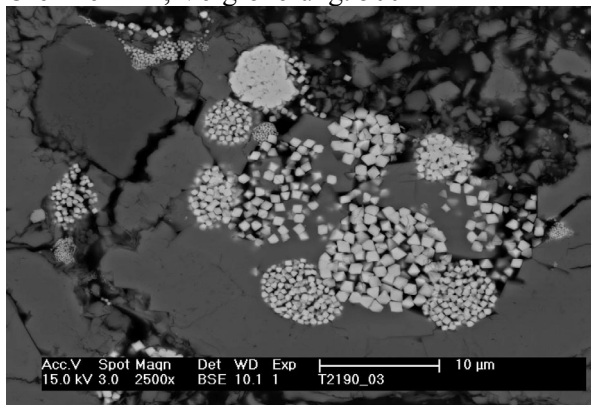
In Bild 4.18 sind die REM-Bilder des Ofenmehls Z4 dargestellt. Die Ausbildung der in Ofenmehl Z4 vorliegenden Sulfide ist vergleichbar mit denen des Ofenmehls Z2. Auch hierbei überwiegen die aus kleinen Pyritkristallen aufgebauten rundlichen Agglomerationen. Jedoch treten diese im Gegensatz zu Ofenmehl Z2 vorwiegend in den Randbereichen der Ofenmehlpartikel auf. Zudem sind vereinzelt Partikel zu erkennen, die ausschließlich Sulfide enthalten und separat im Mehl vorliegen. Die Ofenmehlpartikel sind insgesamt weniger porös als die des Ofenmehls Z2.



Ofenmehl Z4, Vergrößerung: 500x



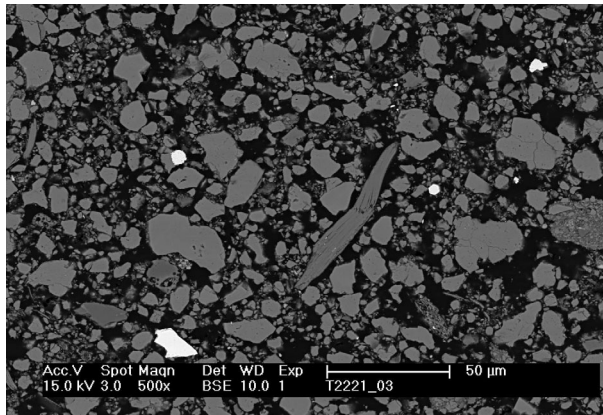
Vergrößerung: 1000x



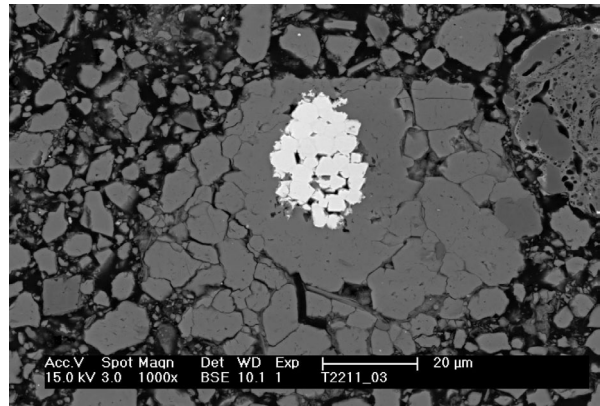
Vergrößerung: 2500x

Bild 4.18: Verteilung der Sulfide in Ofenmehl Z4

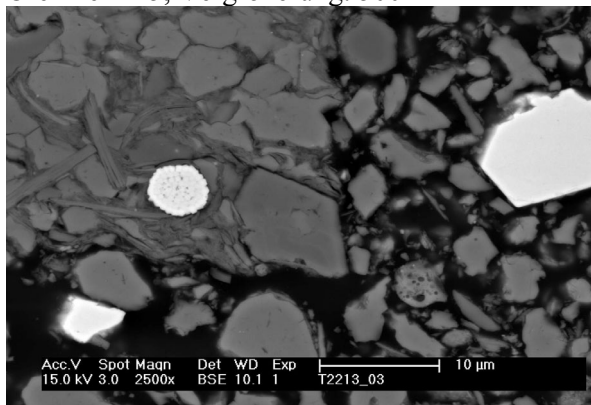
In Ofenmehl Z5 (Bild 4.19) liegen ebenso wie in den vorhergehend beschriebenen Ofenmehlen runde Agglomerationen kleiner Pyritkristalle vor. Diese sind vorwiegend in Randbereichen der Ofenmehlpartikel enthalten, vereinzelt aber auch im Inneren zu finden. Daneben lassen sich in diesem Ofenmehl größere, kompakte Eisensulfidpartikel erkennen. Diese sind nicht mit anderen Ofenmehlbestandteilen verwachsen und erreichen eine Korngröße von bis zu 15 µm. Auch in diesem Mehl weisen die silikatischen und carbonatischen Ofenmehlpartikel nur eine geringe Porosität auf.



Ofenmehl Z5, Vergrößerung: 500x



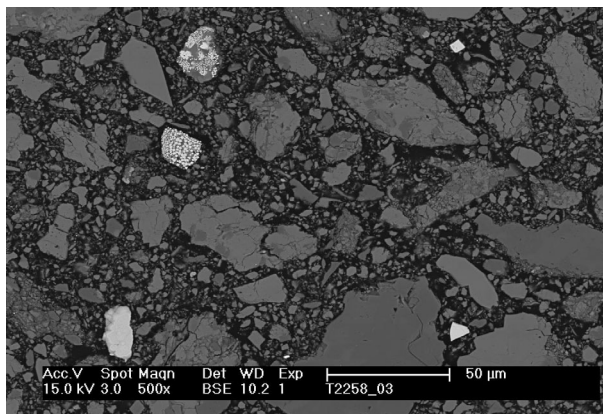
Vergrößerung: 1000x



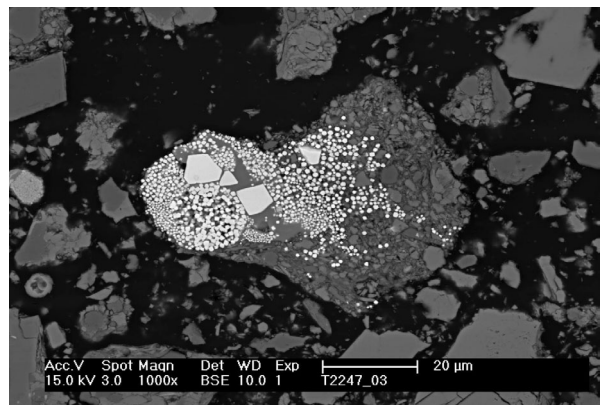
Vergrößerung: 2500x

Bild 4.19: Verteilung der Sulfide in Ofenmehl Z5

Ebenso wie in Ofenmehl Z5 liegen auch die Eisensulfide des Ofenmehls R1 sowohl in Agglomerationen von Pyritkriställchen als auch in größeren kompakten Kristallen vor. Die einzelnen Pyritkriställchen in den Agglomerationen weisen in diesem Mehl größere Abstände als in den anderen Mehlen auf und liegen somit über größere Bereiche der Ofenmehlpartikel verteilt vor (Bild 4.20, rechts).



Ofenmehl R1, Vergrößerung: 500x

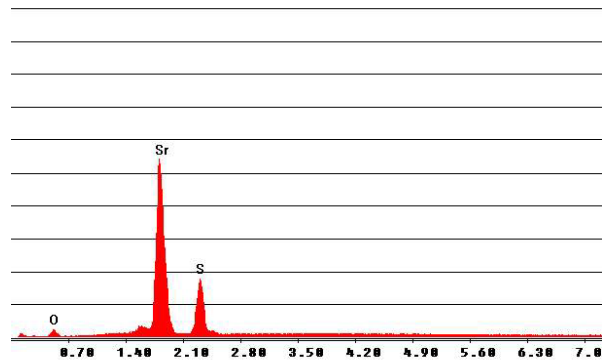
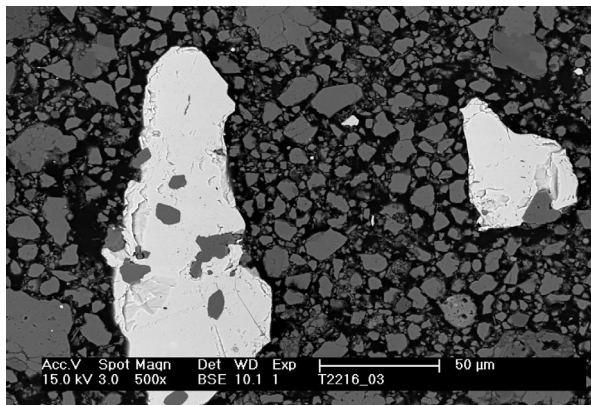


Vergrößerung: 1000x

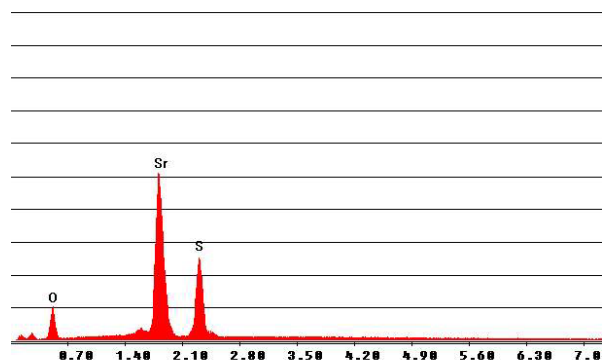
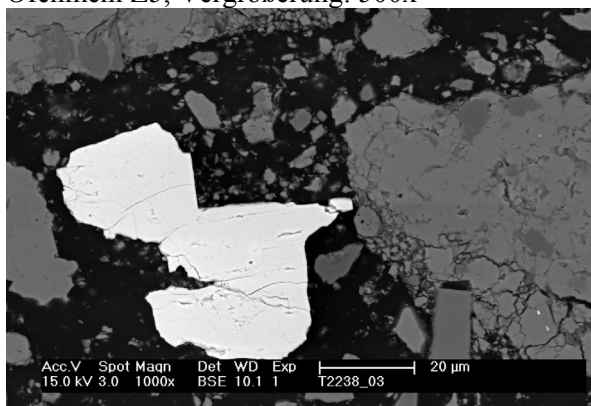
Bild 4.20: Verteilung der Sulfide in Ofenmehl R1

Neben den zuvor beschriebenen Eisensulfiden wurde in den Ofenmehlen Z5 und R1 zusätzlich Strontiumsulfat nachgewiesen (vgl. Bild 4.21). Diese Kristalle liegen als grobe Partikel in einer Größe von bis zu ca. 100 µm vor. Die Zersetzung des Strontiumsulfats und somit eine Freisetzung von  $\text{SO}_2$  ist im

untersuchten Temperaturbereich jedoch nicht zu erwarten, da es erst bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C zersetzt wird [SPR 64].



Ofenmehl Z5, Vergrößerung: 500x



Ofenmehl R1, Vergrößerung: 1000x

Bild 4.21: Strontium-Schwefelverbindungen in den Ofenmehlen Z5 und R1

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass in der Ausbildung der Eisensulfide im Ofenmehl Unterschiede bestehen. Diese sind einerseits in unterschiedlichen Korngrößenverteilungen der Sulfidpartikel sowie zum anderen in deren Verwachsungsgrad mit den anderen Ofenmehlbestandteilen zu erkennen. Ein Einfluss dieser Parameter auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus den Mehlen kann nicht ausgeschlossen werden.

#### 4.7.5 Einfluss organischer Komponenten auf die $\text{SO}_2$ -Freisetzung

Rohstoffe für Ofenmehle, insbesondere tonhaltige Bestandteile, besitzen aufgrund ihrer Genese organische Komponenten in unterschiedlicher Art und Menge. Nach [ZUN 02] beginnt in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bereits bei Temperaturen oberhalb von 50 °C die Freisetzung leichtflüchtiger organischer Bestandteile (Volatile Organic Carbon, VOC). Das Maximum der Freisetzung liegt bei einer Temperatur von ca. 350 bis 400 °C. Oberhalb von 400 °C kann es zu einer Oxidation der freigesetzten Kohlenstoffverbindungen in der Gasphase kommen. Dieser Anteil steht damit nicht für die Verbrennungsreaktionen innerhalb der Probe zur Verfügung und kann somit nicht zu lokalen Temperaturerhöhungen in einzelnen Probenbereichen führen. Die Oxidation der im Rohmaterial verbliebenen koksar-

tigen Bestandteile beginnt ab ca. 500 °C. Diese Reaktionen können im Gegensatz zu den vorher genannten zu lokalen Temperaturerhöhungen in den Ofenmehlen führen und damit das Freisetzungsverhalten von SO<sub>2</sub> beeinflussen.

Bislang ist nicht untersucht worden, ob die Oxidation der organischen Bestandteile von Ofenmehlen Einfluss auf das Freisetzungsverhalten von SO<sub>2</sub> aus den Ofenmehlen nimmt. Um diesen Effekt zu erfassen, wurden die Ofenmehlproben der Werke Z2, Z4, Z5 und R1 auf ihre Gesamtgehalte an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) analysiert. Zur Erfassung der Freisetzung flüchtiger organischer Komponenten (Volatile Organic Carbon, VOC) wurde den Gasanalysatoren der in Kap. 4.2 beschriebenen Versuchsanordnung ein Flammenionisationsdetektor parallel geschaltet. Aus der Fläche des VOC-Signals wurde entsprechend der Freisetzung von SO<sub>2</sub> die Menge an freigesetzten Kohlenstoffverbindungen bestimmt. Der Vergleich von TOC und VOC der verschiedenen Ofenmehle ist in Tafel 4.4 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Gehalte an TOC in einem Bereich von 1300 bis 4500 mg C/kg Ofenmehl, die VOC-Gehalte zwischen 40 und 94 mg C/kg Ofenmehl liegen. Die als VOC in einem Temperaturbereich von 50 bis 680 °C freigesetzten Anteile betragen bis zu 7,20 % bezogen auf den TOC-Gehalt in der Probe.

Tafel 4.4: TOC- und VOC-Gehalte der Ofenmehle Z2, Z4, Z5 und R1

Ofenmehl	TOC	VOC 50 - 680 °C	VOC/TOC
	mg C/kg Ofenmehl		%
Z2	2200	58	2.6
Z4	4500	83	1.8
Z5	1900	40	2.1
R1	1300	94	7.2

In Bild 4.22 a bis d ist die Freisetzung von VOC gemeinsam mit der SO<sub>2</sub>-Freisetzung der verschiedenen Ofenmehle dargestellt. Die Bilder der Ofenmehle Z4, Z5 und R1 zeigen, dass die Freisetzung der organischen Komponenten in zwei Stufen, mit Reaktionsmaxima bei ca. 350 und 550 °C erfolgt. Beim Ofenmehl des Werks Z2 ist ein einzelner Freisetzungsspeak dessen Maximum bei 350 °C liegt sowie eine Schulter im Temperaturbereich um 550 °C zu erkennen. Geht man davon aus, dass eine Verbrennung der koksartigen Restkohlenstoffverbindungen oberhalb von 500 °C erfolgt, könnte der zweite Peak auf diese Verbrennungsreaktion zurückzuführen sein.



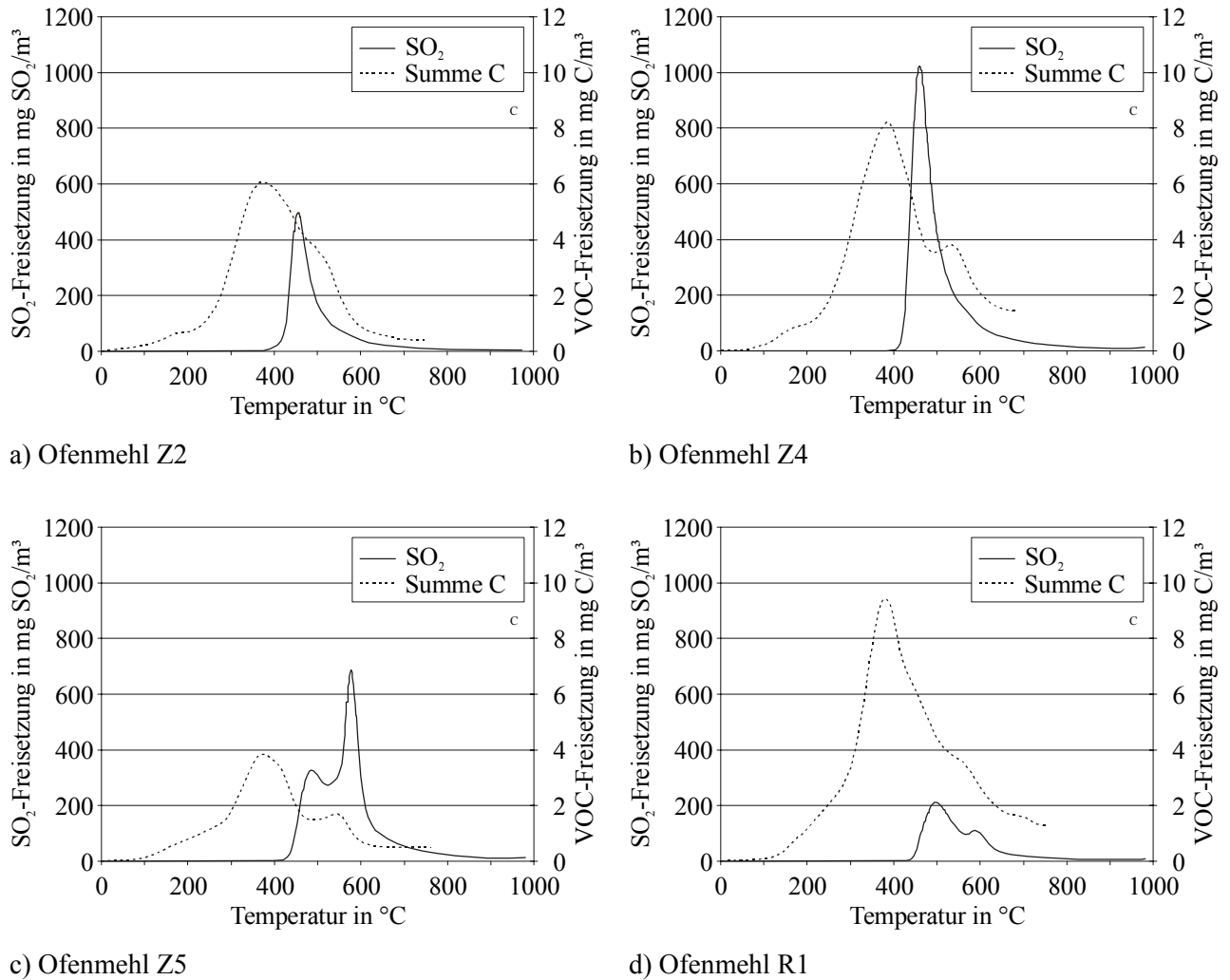


Bild 4.22: Freisetzung von  $\text{SO}_2$  und VOC aus den untersuchten Ofenmehlen

Bei den Ofenmehlen der Werke Z2 und Z4 liegt das Maximum der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung unter  $500^\circ\text{C}$ . Insofern ist davon auszugehen, dass die Reaktionen der organischen Komponenten für die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung dieser Mehle nicht relevant sind. Eher ist denkbar, dass die Oxidation des Restkohlenstoffs durch die Reaktionen der Schwefelverbindungen, die mit lokalen Temperaturerhöhungen in der Probe verbunden sind, gefördert wird. Bei den Mehlen der Werke Z5 und R1 liegt demgegenüber ein zweites  $\text{SO}_2$ -Freisetzungsmaximum bei Temperaturen von  $590^\circ\text{C}$  vor. Bei diesen Proben ist somit eine Förderung der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung infolge eines "Zündeffektes" durch die organischen Ofenmehlbestandteile nicht auszuschließen. Demgegenüber stehen verbesserte Reaktionsbedingungen für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch andere Ofenmehlbestandteile infolge lokaler Temperaturerhöhungen. D. h., die beschriebenen Reaktionen müssen nicht zwangsläufig zu einer verstärkten  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus den Ofenmehlen führen. Eine Korrelation der analysierten TOC- und VOC-Gehalte mit der Freisetzung von  $\text{SO}_2$  aus den Ofenmehlen lässt sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht erkennen.



#### 4.7.6 Einfluss der Gasatmosphäre auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung

Die Höhe rohmaterialbedingter SO<sub>2</sub>-Emissionen wird zum einen durch die Einbindung von SO<sub>2</sub> durch die anderen Ofenmehlbestandteile bestimmt. Zum anderen kann sich aber auch das Freisetzungsverhalten der SO<sub>2</sub>-emittierenden Komponenten des Ofenmehls verändern. Ein möglicher Einflussfaktor auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung ist die Zusammensetzung der Gasatmosphäre in dem für die SO<sub>2</sub>-Freisetzung relevanten Bereich der Ofenanlage.

Von [ECK 95] wurde der Einfluss des Kohlenmonoxid- sowie des Sauerstoffgehaltes in der Gasatmosphäre auf die Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus Ofenmehlen untersucht. Danach haben Gehalte von bis zu 2500 ppm Kohlenmonoxid in der Gasatmosphäre keinen signifikanten Einfluss auf das Freisetzungsverhalten von SO<sub>2</sub> aus sulfidhaltigen Ofenmehlen. Ein Sauerstoffgehalt der Gasatmosphäre wirkt sich demgegenüber stark auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus. Besonders in einem Bereich zwischen 1 bis 3 Vol.-% O<sub>2</sub> steigt dabei mit abnehmender Sauerstoffkonzentration die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsrage an [ECK 95, GOL 81]. Der Einfluss von Kohlendioxid auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung wird von [HUE 86] beschrieben. Danach wirken sich bereits Gehalte von mehr als 10 Vol.-% CO<sub>2</sub> negativ auf die Einbindung von SO<sub>2</sub> durch calciumhaltige Verbindungen aus (vgl. Kap. 2.4.1.1).

Weitere Einflüsse sind durch das Vorliegen erhöhter SO<sub>2</sub>- sowie H<sub>2</sub>O-Partialdrücke in der Gasatmosphäre möglich. Es ist z. B. denkbar, dass es infolge eines erhöhten SO<sub>2</sub>-Partialdruckes zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts und damit zu einer Verminderung der SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus dem Ofenmehl kommt. Nach [SPR 64] vermindert ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck die Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen CaCO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>. D. h., dass Wasserdampf die Reaktion katalytisch begünstigt. Am Beispiel des Ofenmehls der Anlage Z2 wurde daher analysiert, wie sich diese Parameter auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung des Ofenmehls auswirken.

##### 4.7.6.1 Schwefeldioxid

In Bild 4.23 ist die SO<sub>2</sub>-Freisetzung des Ofenmehls Z2 unter einer trockenen Gasatmosphäre von 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub> dargestellt. In einem Fall wurde die Gasatmosphäre mit einer praxisnahen SO<sub>2</sub>-Vorbelastung von 500 ppm (entspr. ca. 1460 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) beaufschlagt. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus dem Ofenmehl beginnt in der SO<sub>2</sub>-freien Ofengasatmosphäre bei etwa 400 °C. Das Maximum der SO<sub>2</sub>-Freisetzung liegt bei etwa 480 °C. Danach klingt die Freisetzung bis ca. 800 °C langsam ab. Der obere Teil des Bildes zeigt das Verhalten der gleichen Menge Rohmehl bei einer SO<sub>2</sub>-Vorbelastung der Gasatmosphäre von 500 ppm. Auch in dieser Gasatmosphäre setzt die Freisetzung von SO<sub>2</sub> bei ca. 400 °C ein und erreicht bei ca. 480 °C ein Maximum. Gegenüber den Vorgängen in der Gasatmosphäre ohne Schwefeldioxidzugabe endet die Freisetzungsreaktion jedoch bereits bei etwa 600 bis 650 °C. Oberhalb dieser Temperatur schneidet die Kurve die Gerade, die die eingestellte SO<sub>2</sub>-Konzentration darstellt. D. h., bei höheren Temperaturen wird SO<sub>2</sub> eingebunden. Die Integration er-

gab, dass die Gesamtmenge des freigesetzten  $\text{SO}_2$  durch den höheren  $\text{SO}_2$ -Partialdruck nicht beeinflusst wird. Die Untersuchungen zeigen, dass bei einer Erhöhung des  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks auf praxisnahe Konzentrationen nicht mit einer veränderten  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus dem Ofenmehl zu rechnen ist, die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung jedoch in einem engeren Temperaturbereich erfolgt.

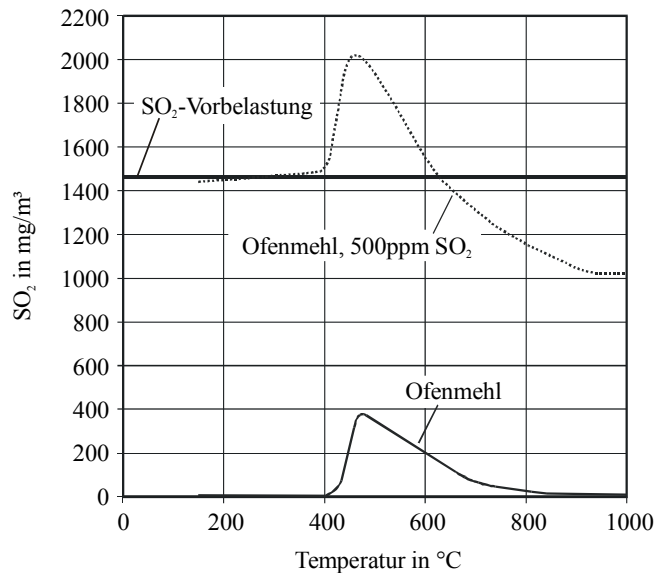


Bild 4.23: Einfluss des  $\text{SO}_2$ -Partialdruckes auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Ofenmehl Z2

#### 4.7.6.2 Wasserdampfpartialdruck

Bild 4.24 zeigt die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung des Ofenmehls Z2, die in wasserdampffreier Gasatmosphäre (2,5 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 30 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ ) mit einer  $\text{SO}_2$ -Vorbelastung von 500 ppm (ca. 1460  $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$ ) gemessen wurde. Die zweite Kurve beschreibt das Verhalten einer identischen Probe, die bei zusätzlich mit 10 Vol.-% Wasserdampf beaufschlagter Gasatmosphäre untersucht wurde. Unter beiden Gasatmosphären beginnt die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus dem Ofenmehl bei ca. 400  $^\circ\text{C}$ . Bei etwa 600  $^\circ\text{C}$  sinkt die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre unter die voreingestellte  $\text{SO}_2$ -Konzentration und belegt damit eine verstärkte  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch die Probe. Bis zu dieser Temperatur unterscheiden sich  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsprofile in beiden Gasatmosphären nicht. Erst ab einer Temperatur von ca. 700  $^\circ\text{C}$  ist eine stärkere  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch das Ofenmehl in der wasserdampfhaltigen Atmosphäre festzustellen.

Die Untersuchungen zeigen, dass auch unterhalb der Gleichgewichtstemperatur der Entsäuerung des Calciumcarbonates von ca. 900  $^\circ\text{C}$  in einem gewissen Maß eine Reaktion mit dem Schwefeldioxid erfolgt. In dem für die Einbindung in den oberen Zyklonstufen relevanten Temperaturbereich bis 600  $^\circ\text{C}$  konnte kein Einfluss des Wasserdampfs festgestellt werden, sondern erst oberhalb von 700  $^\circ\text{C}$ . Dies bestätigt Betriebserfahrungen, bei denen eine Eindüsung von Wasser in der obersten Zyklonstufe keine positive Wirkung auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung hatte.

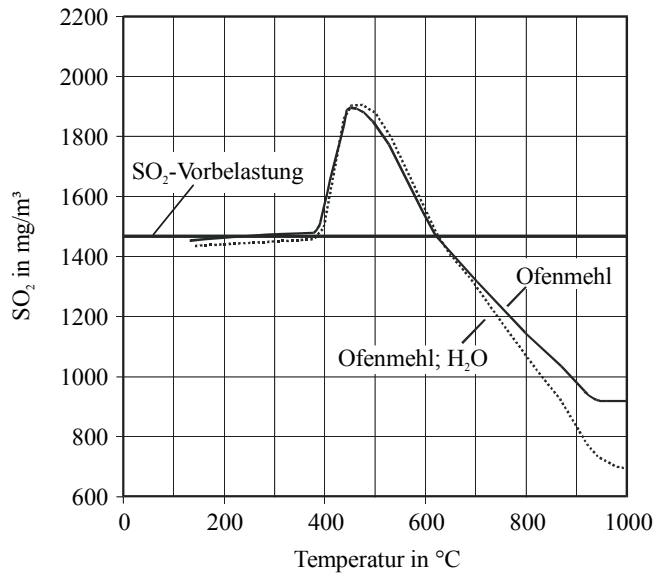


Bild 4.24: Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung von Ofenmehl Z2

#### 4.7.7 Einfluss der Temperatur auf das SO<sub>2</sub>-Freisetzungsverhalten

In den Vorwärmern von Drehofenanlagen liegen je nach Vorwärmerkonstruktion und Betriebsweise unterschiedliche Temperaturen in den oberen Zyklonstufen vor. Somit erfolgt die Aufheizung der Mehle ausgehend von unterschiedlichen Temperaturniveaus. Dies kann sich möglicherweise auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung bzw. die Einbindung des SO<sub>2</sub> auswirken. Betriebserfahrungen verschiedener deutscher Zementwerke, bei denen Schachtvorwärmanlagen durch Zyklonvorwärmanlagen ersetzt wurden, belegen, dass die SO<sub>2</sub>-Emissionen trotz gleichen Rohmaterials in den modernen Anlagen anstiegen [ECK 95]. Neben den Sauerstoffgehalten in der Gasatmosphäre lagen bei den Schachtvorwärmeröfen die Temperaturen bei Rohmaterialaufgabe wesentlich höher.

Der Einfluss der Temperatur bei Aufgabe des Ofenmehls auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung, wurde am Beispiel von Ofenmehl Z2 nachvollzogen. Die Untersuchungen wurden in einer rohgasähnlichen Gasatmosphäre (2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>, 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O) mit einer SO<sub>2</sub>-Vorbelastung von 1460 mg/m<sup>3</sup> durchgeführt. Zunächst wurde der Ofen auf die gewünschte Aufgabetemperatur zwischen 100 und 400 °C aufgeheizt und anschließend ca. 800 mg der Ofenmehlprobe in den Ofen eingesetzt. Die Aufgabetemperatur wurde einige Minuten lang gehalten, bis sich in der Gasatmosphäre wieder die anfängliche SO<sub>2</sub>-Konzentration von 500 ppm eingestellt hatte. Danach wurde die Probe mit einer Aufheizrate von ca. 60 °C/min bis zu einer Temperatur von ca. 1000 °C aufgeheizt.

In Bild 4.25 sind die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsprofile von Ofenmehl Z2 bei unterschiedlichen Aufgabetemperaturen dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die SO<sub>2</sub>-Freisetzung in Abhängigkeit von der Aufgabetemperatur verändert. Bei Aufgabetemperaturen von 100 bis 250 °C liegen die SO<sub>2</sub>-Freisetzungspeaks in Temperaturbereichen von ca. 400 - 600 °C. Bei höheren Aufgabetemperaturen verschiebt sich der Beginn der SO<sub>2</sub>-Freisetzung in die Ofenatmosphäre zu höheren Temperaturen. Gleichzeitig wird die

SO<sub>2</sub>-Freisetzungsrate vermindert, so dass bei einer Aufgabetemperatur von 400 °C fast keine SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus der Probe mehr zu erkennen ist.

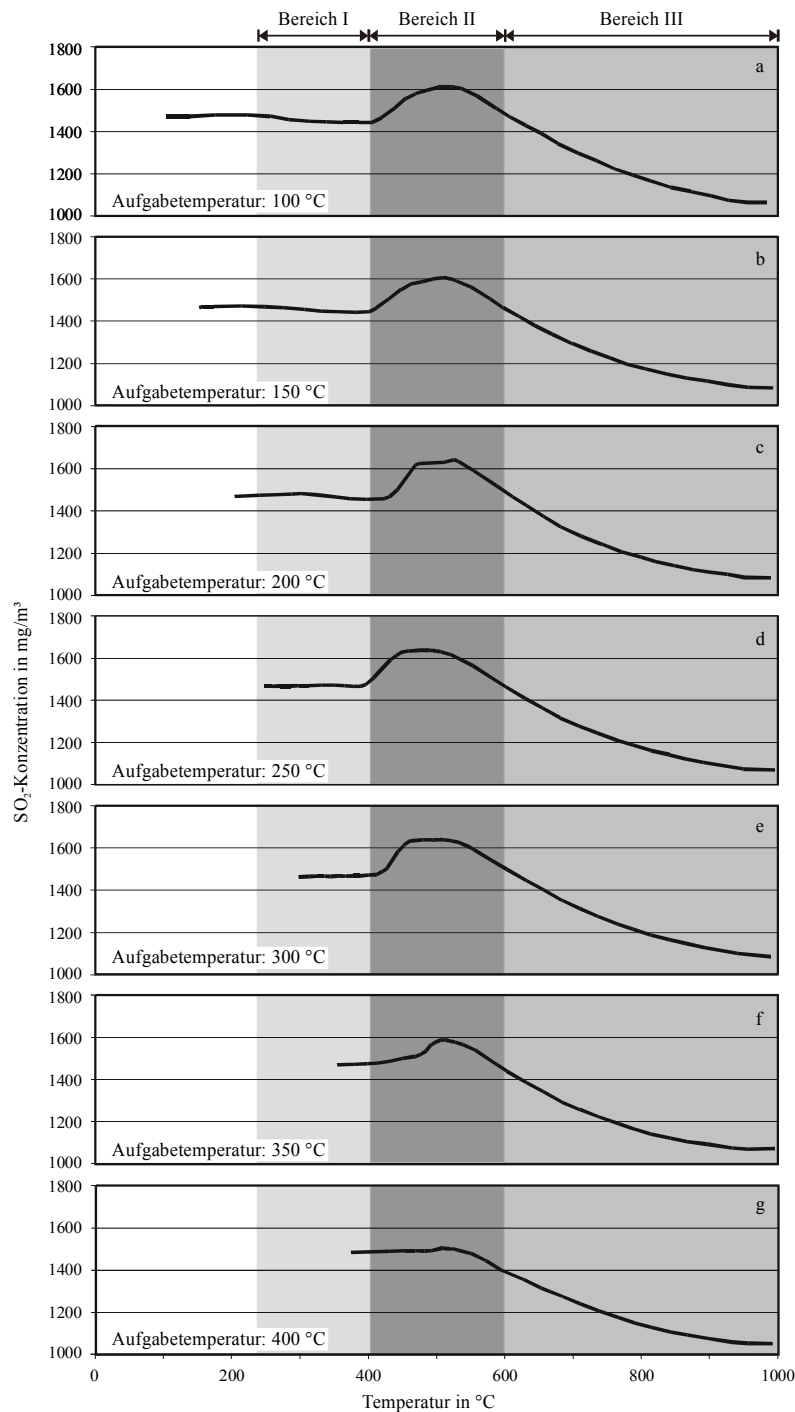


Bild 4.25: SO<sub>2</sub>-Freisetzungsprofile von Ofenmehl Z2 bei unterschiedlichen Aufgabetemperaturen; SO<sub>2</sub>-Vorbelastung: 1460 mg/m<sup>3</sup>

Die SO<sub>2</sub>-Konzentration der Gasatmosphäre in den einzelnen Diagrammen lässt sich aus der Überlagerung verschiedener Reaktionen, die zu einer SO<sub>2</sub>-Freisetzung bzw. SO<sub>2</sub>-Einbindung führen, erklären. Der Verlauf der SO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasatmosphäre der Mehle, die bei Temperaturen von 100 bis 250 °C dem Ofen aufgegeben wurden (vgl. Bild 4.25a - d), lässt sich in drei Bereiche unterteilen.

Im ersten Bereich (250 bis 400 °C) findet eine mehr oder weniger starke Einbindung von SO<sub>2</sub> aus der Gasatmosphäre statt. Diese erfolgt vermutlich vorwiegend an der Oberfläche der Proben. Es ist möglich, dass sich dort während der Haltezeit bis zum Erreichen der Ausgangs-SO<sub>2</sub>-Konzentration Calciumsulfat- bzw. Calciumsulfitkristallkeime gebildet haben, die die Einbindung von aus der Probe freigesetztem SO<sub>2</sub> begünstigen. Die Einzeldiagramme zeigen, dass die SO<sub>2</sub>-Einbindung mit steigender Aufgabetemperatur im genannten Temperaturbereich abnimmt. Geht man davon aus, dass die weitere Einbindung von freigesetztem SO<sub>2</sub> an den Kristallkeimen erfolgt, ist zu folgern dass diese bei geringeren Aufgabemperaturen begünstigt wird. Möglicherweise kann hierbei auch aus der Probe verdampftes oder an der kalten Probe angelagertes, verdampfbares Wasser bei der Kristallkeimbildung eine Rolle spielen. Bei Aufgabemperaturen oberhalb 300 °C (vgl. Bild 4.25f, g) kann aufgrund der höheren Aufheizgeschwindigkeit die beschriebene Kristallkeimbildung nur in geringem Umfang stattfinden. Bei diesen Proben ist daher keine Einbindung von SO<sub>2</sub> in dem genannten Temperaturbereich mehr zu erkennen.

Im Temperaturbereich von ca. 400 bis 600 °C ist eine SO<sub>2</sub>-Freisetzung in die Gasatmosphäre zu erkennen. Bild 4.26 zeigt, dass die Freisetzungsraten des Ofenmehls bei Aufgabemperaturen von 200 bis 300 °C ein Maximum annehmen. Sowohl tiefere als auch höhere Aufgabemperaturen bewirken, dass weniger SO<sub>2</sub> in die Gasatmosphäre freigesetzt wird. Für die im Vorwärmer relevanten Aufgabemperaturen von ca. 300 bis 400 °C sinkt dabei die Freisetzungsrates fast linear. Die geringeren Freisetzungsraten können einerseits auf die Menge der gebildeten Kristallisationskeime und andererseits auf die Verweilzeit der Ofenmehle in einem für die SO<sub>2</sub>-Einbindung günstigen Temperaturbereich zurückzuführen sein. Bei den Proben, die bei Temperaturen von 100 bis 150 °C dem Ofen aufgegeben wurden, ist es denkbar, dass während der SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus der Probe wiederum eine Einbindung an den bei geringeren Temperaturen gebildeten Kristallkeimen stattfindet. Um die verbesserte Einbindung bei den Proben, die bei Temperaturen von 350 bis 400 °C aufgegeben wurden, zu erklären, muss demgegenüber ein anderer Mechanismus zugrunde gelegt werden. Nach [LOC 00] setzt bei diesen Temperaturen bereits eine Zersetzung der Tonminerale unter Freisetzung von Kristallwasser ein. Insbesondere bei Vorliegen von Wasserdampf steigt mit höherer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des SO<sub>2</sub> mit CaCO<sub>3</sub> [SPR 64]. Die Proben, die bei den hohen Aufgabemperaturen in den Ofen eingebracht wurden und eine gewisse Zeit bei diesen Temperaturen gehalten wurden, sind bei einem weiteren Aufheizen diesen verbesserten Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Es ist zudem davon auszugehen, dass bereits während der Haltezeit ein Teil der Sulfide oxidiert wird und das dabei freiwerdende SO<sub>2</sub> unter den verbesserten Reaktionsbedingungen wieder eingebunden wird. Insgesamt sind somit gegenüber den Proben, die bei einer geringeren Aufgabetemperatur in den Ofen eingebracht wurden und diesen Temperaturbereich in kürzerer Zeit durchlaufen haben, bessere Einbindungsbedingungen für das SO<sub>2</sub> vorzusetzen. Bei den Proben, die bei Temperaturen von 200 bis 300 °C in den Ofen eingebracht wurden, scheinen beide beschriebenen Mechanismen nur teilweise abzulaufen, so dass bei diesen Aufgabemperaturen die höchsten SO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten bestimmt wurden.

Bei Temperaturen oberhalb von 550 bis 600 °C ist die Freisetzung von SO<sub>2</sub> infolge der Zersetzung der Sulfide nahezu abgeschlossen. Es schließt sich daran bei allen Proben der Bereich der SO<sub>2</sub>-Einbindung aus der Ofengasatmosphäre durch die Ofenmehlbestandteile infolge der bei erhöhten Temperaturen verbesserten Reaktionsbedingungen an.

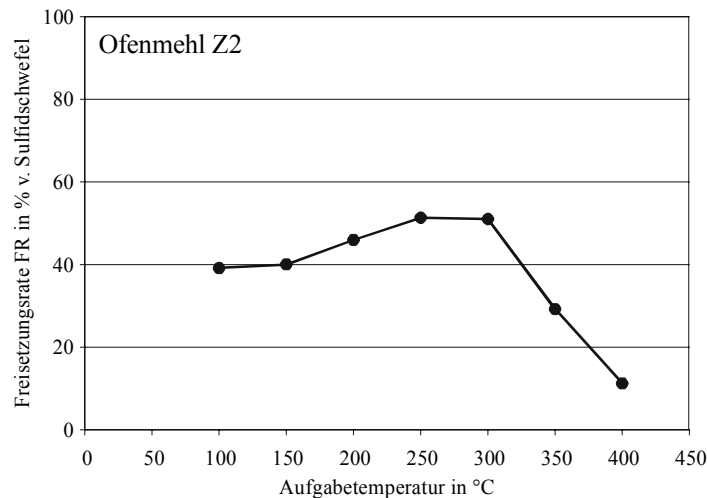


Bild 4.26: Freisetzungsr FR in Abhängigkeit der Aufgabtemperatur von Ofenmehl Z2

#### 4.8 Zusammenfassung der Labor Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Laborversuche zu den stofflichen und betrieblichen Einflussparametern auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Unter oxidierenden Bedingungen setzen Sulfide zwischen 400 und 600 °C SO<sub>2</sub> frei. Die Oxidation der Sulfide verläuft nicht spontan, sondern es werden vor der Oxidation Zwischenphasen, möglicherweise in Form von Monosulfiden oder unterstöchiometrisch zusammengesetzten Monosulfiden, gebildet. Ohne die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasatmosphäre kann die Oxidation des Sulfidschwefels bei Temperaturen von mehr als 850 °C mit dem Sauerstoff aus dem CO<sub>2</sub> in der Gasatmosphäre erfolgen.
2. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Calciumsulfid findet in CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre mit und ohne Sauerstoff ab 300 °C mit einem Freisetzungsmaximum bei 600 °C statt. In reiner Stickstoffatmosphäre erfolgt die Zersetzung des Sulfids erst ab 650 °C. In allen Atmosphären wurde eine Disproportionierung des Calciumsulfids zu CaSO<sub>4</sub> und CaS festgestellt. Die Reaktionsmechanismen, die zu der SO<sub>2</sub>-Freisetzung führen, unterscheiden sich jedoch. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre beruht die SO<sub>2</sub>-Freisetzung auf einer Dissoziation des Calciumsulfids. Liegt ausschließlich CO<sub>2</sub> als möglicher Reaktionspartner im deutlichen Überschuss in der Gasatmosphäre vor, führt eine Substitution von SO<sub>2</sub> durch CO<sub>2</sub> unter Bildung von CaCO<sub>3</sub> zur SO<sub>2</sub>-Freisetzung. In reiner Stickstoffatmosphäre kommt es zu einer Oxidation des bei der Disproportionierung gebildeten CaS. Der für die Oxidation erforderliche Sauerstoff stammt dabei aus den Sulfaten.

3. Die Untersuchung des Einflusses der Ofenmehlbestandteile ergab, dass eine Reihe von Verbindungen  $\text{SO}_2$  einzubinden vermögen. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen binden  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  über den gesamten Temperaturbereich  $\text{SO}_2$  ein. Hierbei zeigt Calciumhydroxid unter den gegebenen Verweilzeiten eine nur geringfügig bessere Einbindung als  $\text{CaO}$ .  $\text{CaCO}_3$  zeigte demgegenüber erst ab einer Temperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  eine einbindende Wirkung. Die Wirksamkeit von  $\text{MgO}$  ist der von  $\text{CaO}$  vergleichbar. Ein weiterer starker Einfluss war durch Ammoniumverbindungen festzustellen.  $\text{MnO}$  zeigt ebenfalls eine  $\text{SO}_2$ -mindernde Wirkung. Aufgrund der Untersuchungen konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob hierfür katalytische Effekte oder eine Bildung von  $\text{MnSO}_4$  ausschlaggebend sind. Im Laborversuch wurde eine verbesserte  $\text{SO}_2$ -Einbindung infolge von Wasserdampf in der Ofenatmosphäre bei allen untersuchten Ofenmehlbestandteilen erst bei Temperaturen oberhalb von  $600$  bis  $700\text{ }^\circ\text{C}$  festgestellt.
4. Aus den Untersuchungen von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  lässt sich ableiten, dass Wasserdampf in der Gasatmosphäre die Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und frisch gebildetem  $\text{CaO}$  fördert. Es konnte nicht geklärt werden, warum diese Wirkung des Wasserdampfs keinen Einfluss bei der  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch reines  $\text{CaO}$  nimmt.
5. Ein Zusammenhang zwischen der Oxidation organischer Komponenten des Ofenmehls und der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung infolge eines "Zündeffekts" konnte nicht nachgewiesen werden.
6. Die Untersuchung der Verteilung der Sulfide im Ofenmehl ergab, dass die Sulfide in unterschiedlicher Größe und Verwachsung mit den Ofenmehlbestandteilen vorliegen. In den Ofenmehlen, in denen die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung zweistufig erfolgte, lagen neben feindispersen Pyritkriställchen isoliert vorliegende gröbere, kompakte Eisensulfidkristalle vor.
7. Die Untersuchung von Ofenmehlen unter unterschiedlichen Gasatmosphären ergab, dass eine Erhöhung des  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks in praxisrelevanten Bereichen keinen Einfluss auf die Menge des freigesetzten  $\text{SO}_2$  nimmt. Lediglich der Temperaturbereich, in dem die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung erfolgt, wird unter  $\text{SO}_2$ -haltiger Gasatmosphäre schmaler. Eine Erhöhung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucks in der Gasatmosphäre führt analog zu den Untersuchungen der Ofenmehlbestandteile auch bei den Ofenmehlen erst ab einer Temperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer verstärkten  $\text{SO}_2$ -Einbindung (vgl. 3.).
8. Die Temperatur bei Aufgabe des Ofenmehls beeinflusst die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus dem Ofenmehl deutlich. Die Freisetzungsrates weist dabei ein Maximum bei Aufgabetemperaturen von  $200$  bis  $300\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Hierfür kommen verschiedene Einbindungsmechanismen in Betracht. Zum einen könnte die Bildung von Reaktionskeimen während der Aufheizphase von Bedeutung sein. Zum anderen spielt offenbar die Verweilzeit des Ofenmehls in einem für die  $\text{SO}_2$ -Einbindung günstigen Temperaturbereich eine Rolle.

## 5 Betriebsversuche

### 5.1 Umfang der Untersuchungen

Die Betriebsversuche hatten zum einen das Ziel, das Verhalten des Schwefels in den Ofenanlagen sowie den Einfluss sekundärer Maßnahmen zur SO<sub>2</sub>-Minderung auf die Kreislaufsituation des Schwefels zu erfassen. Zum anderen wurde das Verhalten leichtflüchtiger Schwefelverbindungen im Vorwärmer der Ofenanlagen und in den dem Vorwärmer nachgeschalteten Anlagenteilen untersucht. Anhand dieser Untersuchungen sollte geklärt werden, welche Reaktionen eine Einbindung von SO<sub>2</sub> begünstigen und in welchen Anlagenteilen Einbindungspotentiale bestehen.

Tafel 5.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen. Die Betriebsversuche wurden an sechs Anlagen mit Zyklonvorwärmer sowie zwei Anlagen mit Rostvorwärmer durchgeführt. Es wurden ausschließlich Ofenanlagen ausgewählt, die Rohstoffe mit vergleichsweise hohem Sulfidgehalt verarbeiten. Es wurden Schwefelbilanzen gesamter Ofenanlagen und Bilanzen für einzelne Anlagenteile erstellt. Ferner wurden an Zyklon- und Rostvorwärmern die Profile der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom sowie des im Feststoff gebundenem Schwefels aufgenommen. Hierbei wurde im Einzelfall eine Unterscheidung der Schwefelspezies vorgenommen. Die Beschreibung der Probenahme und Messtechnik befindet sich in Kap. 5.2. Die Bilanzen für die Gesamtanlagen dienen der Bewertung von Anreicherungsverfahren im System. Ferner wird durch sie eine Bewertung der Bilanzmessungen an den Teilanlagen ermöglicht. Die Bilanzierungen der Teilanlagen sowie die Profilmessungen erlauben eine Beschreibung der Freisetzungs- und Einbindungsvorgänge von SO<sub>2</sub> unter technischen Bedingungen.

Tafel 5.1: Übersicht über die durchgeführten Betriebsversuche

Untersuchung	Ofenanlage							
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	R1	R2
<i>Schwefelbilanzen</i>								
Äußere Bilanz	x	x	x		x	x		
Innere Bilanz	x	x	x	x	x	x	x	
Mahltrocknungsanlage	x		x*					
Gewebefilter						x		
Kohlemahlanlage	x			x				
Hüttensandtrocknung				x				
<i>Profilmessungen</i>								
Rost- und Zyklonvorwärmer		x		x	x		x	x

\* Verteilung der Schwefelverbindungen in unterschiedlichen Kornfraktionen des Rohmehls

Die technischen Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen sind in Tafel 5.2 zusammengestellt. Bei den untersuchten Öfen mit Zyklonvorwärmer kamen mit Ausnahme von Werk Z2 zumindest im Ofenbetrieb ohne Rohmühle durchweg sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen zum Einsatz. Im Verbundbetrieb mit der Rohmühle wurden während der Versuche bei den Ofenanlagen Z4 und Z5 calciumhal-



tige Additive zur SO<sub>2</sub>-Einbindung eingesetzt. Die Ofenanlagen mit Rostvorwärmer wurden ohne sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsverfahren betrieben.

Tafel 5.2: Technische Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen

	Ofenanlage							
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	R1	R2
Vorwärmerart	Zyklon	Zyklon	Zyklon	Zyklon	Zyklon	Zyklon	Rost	Rost
Stufenzahl/ Stränge	4/2	4/1	4/2	4/2	5/2*	4/2	-	-
Kühlerbauart	Sat.	Rost	Rohr	Sat.	Rost	Sat.	Rost	Rost
genehmigte Klinkerkapazität [t/d]	3600	2500	3000	3500	5000	3000	1000	910
Sulfidgehalt im Rohmehl [M.-% S]	0,17	0,10	0,16	0,15	0,14	0,18	0,10	0,13
Sekundäre SO <sub>2</sub> -Minderung	Kalkhydrat	-	Kalkhydrat	Kalkhydrat	Kalkhydrat	Kalkhydrat	-	-

\* Anlage mit 2-strängigem Calcinator

## 5.2 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen der Ofenanlagen bzw. der Anlagenteile wurden in nahezu stationärem Betriebszustand der jeweiligen Ofenanlage durchgeführt. Die Stoffbilanzen wurden dabei in Versuchszeiträumen von 8 bis 36 Stunden durchgeführt. Die Untersuchungen einzelner Anlagenteile fand teilweise in kürzeren Zeiträumen statt. Während der Messungen wurden Feststoffproben genommen und die Zusammensetzung der Gasatmosphäre in den Gasströmen analysiert.

### 5.2.1 Feststoffprobenahme und -analyse

Während der Betriebsversuche wurden in regelmäßigen Zeitabständen von einer bis sechs Stunden Proben von Roh- und Brennstoffen, Brenngut und Prozessstäuben genommen. Die Anzahl der genommenen Proben variierte je nach Versuchszeitraum zwischen 2 (z. B. Regelrennstoffe) und 36 (z. B. Brenngut). Die Probenahme der in den Gasströmen mitgeführten Stäube erfolgte mittels isokinetischer Staubabsaugung. Nach Versuche wurde aus den jeweiligen Einzelproben eine repräsentative Durchschnittsprobe gebildet.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Feststoffe sowie die Ermittlung der Schwefelspezies in den verschiedenen Proben erfolgte mittels RFA bzw. durch nasschemische Analysen entsprechend Kap. 4.3.

### 5.2.2 Gasanalyse

Zur Bestimmung der Gehalte an O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und SO<sub>2</sub> wurden in Reihe geschaltete Gasanalysatoren angewendet, deren Spezifikationen im Anhang, Tafel A 1, zusammengestellt sind. Die an den entsprechenden Messstellen anfallenden Messwerte wurden kontinuierlich auf einem Prozessrechner aufge-

zeichnet. Die Gasentnahmetechnik musste der Temperatur und der Staubbelastung des Gasstroms an die jeweilige Messstelle angepasst werden. Dementsprechend wurden Sonden mit Keramik bzw. Sintermetallfiltern verwendet. Oberhalb von 400 °C wurden wassergekühlte Sonden eingesetzt. Die Form des Sondenkopfes ist so gestaltet, dass sich die Ansaugöffnung im Strömungsschatten des Gasstromes befindet. Damit wird bei hochstaubbeladenen Gasströmen eine verringerte Staubabscheidung auf dem Sondenfilter erreicht. Um eine Abscheidung von SO<sub>2</sub> im Staub zu vermeiden, wurde bei kontinuierlichen Messungen je nach Staubbelastung des Gasstroms die Sonde in regelmäßigen Abständen abgereinigt. Ebenso wurde die Gasentnahmezeit bei der nasschemischen Probenahme (diskontinuierliche Messungen) auf die Staubbelastung angepasst.

### *5.3 Bilanzierung von Zementdrehofenanlagen*

Die Bilanzmessungen hatten zum Ziele die Schwefelkreisläufe in Anlagen mit Zyklon- und Rostvorwärmern zu beurteilen. Es sollte zudem der Einfluss sekundärer Minderungsmaßnahmen auf die Kreislaufsituation bestimmt werden. Die technischen Daten der Werke sind Tafel 5.2 zu entnehmen.

#### *5.3.1 Erstellen von Bilanzen an Zementdrehofenanlagen*

Das Verhalten verschiedener Elemente in der Ofenanlage sowie der Einfluss verfahrenstechnischer Abläufe auf die Kreislaufsituation können durch gezielte Probenahme entlang des Produktionsprozesses und entsprechender Bilanzierungen erfasst werden. Somit lassen sich die Reaktionen vieler Neben- und Spurenelemente des Klinkerbrennprozesses umfassend beschreiben. Grundlage von Bilanzierungen sind die Erhaltungssätze für die zu bilanzierenden Größen. Bei einer Bilanz ist der zu betrachtende Bereich räumlich und zeitlich genau abzugrenzen. Zu diesem Zweck wählt man eine Bilanzhülle, die den zu bilanzierenden Bereich von der Umgebung abtrennt. Alle Ströme, die den Bilanzbereich schneiden, sind bei der Bilanzierung entsprechend ihres Vorzeichens zu berücksichtigen. Feststoff- und Gasmassenströme werden zeitgleich erfasst, da zwischen beiden chemische Reaktionen und Wechselwirkungen auftreten. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Kreisläufe, die sich innerhalb eines Ofensystems ausbilden, in innere und äußere Kreisläufe einzuteilen.

Die äußere Bilanz umfasst die gesamte Ofenanlage. Dabei gehen als Einnahmen die unbehandelten Roh- und Brennstoffe ein, denen als Ausgaben der Klinker, ausgeschleuste Mehlmanteile sowie Emissionen gegenüber stehen (Tafel 5.3). Um das Rohmehlsilo als zeitlichen und mengenbezogenen Speicher zwischen Rohstoffen und Ofenmehlaufgabe zu berücksichtigen, wird die Differenz zwischen Ofenmehl und ermahlenem Rohmehl als Ausgangsgröße in die Bilanz mit aufgenommen. Teilweise wurde während der Bilanzversuche zusätzlich Steinkohle gemahlen und einem Silo aufgegeben. Auch hierbei wurde das Silo als zeitlicher und mengenbezogener Speicher berücksichtigt. Die äußere Bilanz zeigt, ob sich innerhalb des Ofensystems ein Gleichgewicht zwischen Einnahmen aus den Einsatz-

stoffen und Ausgaben eingestellt hat. Systematische Fehlbeträge auf der Ausgabenseite lassen erkennen, inwieweit Anreicherungsprozesse einzelner Verbindungen und Elemente auftreten.

Tafel 5.3: Ein- und Ausgangsgrößen äußerer Bilanzen

Eingangsgrößen	Ausgangsgrößen
Rohstoffe ggf. Korrektur- bzw. Sekundärrohstoffe Regel- und ggf. Sekundärbrennstoffe	Reingas* ggf. Bypassgas* ggf. Kühlerabluft* Speicher des Rohmehl- bzw. Kohlenstaubsilos ausgeschleuste Mehllanteile Klinker

\* jeweils gas- und staubförmige Bestandteile

Die innere Bilanz umfasst den Klinkerkühler, den Ofen, ggf. den Calcinator sowie den Vorwärmer. Dabei sind als Einnahmen das Ofenmehl und die ofenfertigen Brennstoffe zu betrachten (Tafel 5.4). Demgegenüber stehen als Ausgaben der Klinker, das Rohgas sowie das Bypassgas einschließlich der Stäube. Emissionen werden in diesem Teil nur berücksichtigt, wenn sie die Bilanzgrenze schneiden bzw. verlassen (z. B. Kühlerabluft).

Tafel 5.4: Ein- und Ausgangsgrößen innerer Bilanzen

Eingangsgrößen	Ausgangsgrößen
Ofenmehl ggf. Korrektur- bzw. Sekundärrohstoffe Regel- und Sekundärbrennstoffe (ofenfertig)	Rohgas* ggf. Bypassgas* ggf. Kühlerabluft* Klinker

\* jeweils gas- und staubförmige Bestandteile

Die äußere und innere Bilanz sind über Bilanzgrößen, die die jeweiligen Grenzbereiche schneiden, miteinander gekoppelt. So umfasst die Eingangsgröße Ofenmehl das ursprüngliche Rohmaterial und diejenigen Bestandteile des Rohgases sowie des Rohgasstaubes, die beim Trocknen mit dem Rohmaterial vermischt bzw. adsorbiert werden. Hinzu kommen noch die abgeschiedenen und rückgeführten Mehllanteile. Durch den Vergleich der inneren und äußeren Bilanzsumme ist es möglich, eine Anreicherung bestimmter Stoffe im inneren Kreislauf zu erfassen und darzustellen. Durch die Zwischenlagerung des gemahlenen Rohmehls im Silo ist eine direkte Zuordnung der Stoffkonzentration im Rohmaterial zur Emissionskonzentration nur eingeschränkt möglich. Außerdem müssen die Durchsatzunterschiede zwischen Rohmahlanlage und Ofenanlage bei der Aufstellung der äußeren Bilanz berücksichtigt werden. Dennoch lässt sich durch den Vergleich der äußeren Bilanzennahmen und der Emissionen im Reingas das Rückhaltevermögen der Drehofenanlage bestimmen.

### 5.3.2 Bilanzen von Anlagen mit Zyklonvorwärmer

Die Bilanzen an Zyklonvorwärmeranlagen wurden in den Werken Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6 durchgeführt. Mit Ausnahme von Anlage Z4 wurde in allen Werken die innere und äußere Kreislaufsituation des Schwefels untersucht. In Anlage Z4 konnte nur eine innere Bilanz durchgeführt werden.

### 5.3.2.1 Äußere Schwefelbilanzen

Eine Übersicht über die durchgeführten äußeren Schwefelbilanzen an Zyklonvorwärmanlagen gibt Tafel 5.5. Dargestellt sind die Einnahmen und Ausgaben der Bilanz in kg SO<sub>3</sub>/h sowie in Prozent der jeweiligen Gesamtmenge an Schwefel. Die Tafel zeigt, dass der größte Eintrag an Schwefel in die Ofenanlagen über die Rohstoffe erfolgt. Der restliche Schwefel gelangt mit den Brennstoffen in die Ofenanlage. Bei Betrachtung der Ausgaben wird deutlich, dass zwischen 48 - 77 M.-% des Schwefels die Ofenanlagen über den Klinker verlassen. Über den Bypassstaub kommt es zu Austrägen von ca. 2 - 15 M.-%. Die hohen Unterschiede im Austrag können einerseits auf hohe Anreicherungen im inneren Kreislauf und andererseits auf die Effizienz des Ausschleusungssystems zurückzuführen sein. Über das Reingas werden 5 - 13 M.-% der Gesamtausgaben emittiert.

Tafel 5.5: Äußere Schwefelbilanzen, Zyklonvorwärmanlagen

	Ofenanlage									
	Z1		Z2		Z3		Z5		Z6	
	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%
	Bilanzeinnahmen									
Mergel	673	52	618	76	581	79	-		1469	79
Kalkstein	28	2	-	-	58	8	3031	78	-	-
Sonstige Rohstoffe							66	2	3	0,2
Steinkohle (teilw. roh)	193	15	196	24	5	0,7	456	12	183	10
Braunkohle (teilw. roh)	53	4	-	-	42	6	-	-	-	-
Sekundärbrennstoffe	95	7	-	-	52	7	346	9	43	2
Sonstige	259	20	-	-	-	-	-	-	162	9
Summe	1301		814		738		3899		1860	
	Bilanzausgaben									
Reingas	112	7	82	10	96	13	177	5	138	7
Bypass-Staub	41	2	21	3	108	15	119	3	194	10
Speicher Rohmehlsilo	333	20	99	12	-38	-5	627	17	398	21
Speicher Kohlenstaubsilo	316	19	-	-	-	-	-	-	248	13
Sonstige	-	-	-	-	-	-	10	0	-	-
Klinker	856	52	596	75	566	77	2755	75	911	48
Summe	1658		798		732		3688		1889	
Fehlbetrag in %	21,6		-2,0		-0,8		-5,7		1,5	

Für die äußeren Schwefelbilanzen ergaben sich in vier Fällen (Werk Z2, Z3, Z5, Z6) Fehlbeträge von -5,7 bis 1,5 % bezogen auf die Ausgaben. Die Bilanzen waren damit im Rahmen der Analysengenauigkeit ausgeglichen, d. h. die Schwefelein- und -austräge befanden sich in einem Gleichgewicht. Es findet demnach keine signifikante An- bzw. Abreicherung des Schwefels im Gesamtsystem statt. Demgegenüber ergab sich für Werk Z1 ein Fehlbetrag von ca. 22 % auf der Einnahmenseite. Dieser hohe Fehlbetrag resultiert im Wesentlichen aus dem Speicherverhalten des Rohmehl- und des Kohlenstaubsilos. In den Mühlen wurde während des Versuchszeitraums mehr Rohmehl und Kohlenstaub ermahlen, als für den laufenden Betrieb benötigt wird. Zur Mahltrocknung wurde das Rohgas verwendet, so dass SO<sub>2</sub> aus

dem Rohgas durch das feingemahlene Gut teilweise eingebunden (vgl. Kap. 2.4.1.3) und mit dem Mahlgut in Silos zwischengelagert wurde. Auf diese Weise kommt es zu einer Anreicherung des Schwefels im äußeren Kreislauf.

Ein entgegengesetzter Effekt ist bei Werk Z3 festzustellen. Hierbei geht das Speicherverhalten des Rohmehlsilos mit einem negativen Wert von -38 kg SO<sub>3</sub>/h in die Bilanz ein. Der negative Betrag für das Speicherverhalten des Rohmehlsilos in Werk Z3 drückt aus, dass während des Versuchszeitraums eine im Vergleich zum eingesetzten Ofenmehl geringere Menge Rohmehl ermahlen wurde.

### 5.3.2.2 Innere Schwefelbilanzen

Die inneren Bilanzen der untersuchten Zyklonvorwärmanlagen sind in Tafel 5.6 dargestellt. Etwa 75 – 90 M.-% des Schwefels gelangen über das Ofenmehl in die Ofenanlagen. Die restlichen Einnahmen erfolgen über die Brennstoffe.

Zwischen 50 und 70 M.-% des Schwefels werden über den Klinker ausgetragen. Ein weiterer Teil wird über die Gasbypassanlagen mit dem Gas bzw. dem Staub ausgeschleust. Die Höhe des Austrags über die Bypässe ist bei den Anlagen sehr unterschiedlich. In den Werken Z1, Z2 und Z5 kommt es zu recht geringen Austrägen von ca. 2 - 4 M.-%. In den weiteren Werken liegt der Austrag über den Bypass jedoch zwischen 12 bzw. 19 M.-%. Die höheren Ausschleusungsraten in diesen Werken sind auf höhere Bypassraten und/oder größere Aufkonzentrationen des Schwefels im Bereich des Ofeneinlaufs zurückzuführen.

Tafel 5.6: Innere Schwefelbilanzen, Zyklonvorwärmanlagen

	Ofenanlage											
	Z1		Z2		Z3		Z4		Z5		Z6	
	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%
	Bilanzeinnahmen											
Ofenmehl	1100	76	770	80	895	90	1354	89	2961	78	1398	86
Steinkohle	193	13	196	20	5	0,5	61	4	463	12	183	11
Braunkohle	53	4	-	-	42	4	-	-	-	-	-	-
Sekundärbrennstoffe	95	7	-	-	52	5	98	6	219	6	43	3
Sonstige	-		-	-	-		-	-	176	5	1	0,1
Summe	1441		966		994		1513		3819		1625	
	Bilanzausgaben											
Rohgas	346	25	264	28	133	14	181	13	893	23	107	7
Rohgasstaub	146	10	60	6	149	15	228	17	147	4	166	11
Bypass-Gas	8	1	-	-	53	5	162	12	-	-	68	5
Bypass-Staub	41	3	21	2	66	7	95	7	119	3	194	13
Sonstige	-	-	-	-	-	-	-	-	10	0,3	-	-
Klinker	856	61	596	63	566	59	710	52	2755	70	911	63
Summe	1397		941		967		1376		3924		1446	
Fehlbetrag in %	-3,1		-2,7		-2,8		-10,0		2,7		-12,4	

Ein erheblicher Teil des Schwefels verlässt mit dem Rohgas (7 – 28 M.-%) und dem Rohgasstaub (4 – 17 M.-%) den Vorwärmer. In Werk Z6, in dem nur ein geringer Schwefelaustrag von 7 M.-% durch das Rohgas festgestellt wurde, wurde während der Messung zur Emissionsminderung in großer Menge Kalkhydrat in den oberen Zyklonstufen aufgegeben. Der Austrag mit dem Rohgasstaub hängt vom Abscheidegrad der oberen Zyklonstufe und somit dem Massenstrom sowie dem Schwefelgehalt des Rohgasstaubs ab. Der Rohgasstaub wird im Verbundbetrieb mit der Rohmühle gemeinsam mit dem Rohmehl im Elektrofilter abgeschieden bzw. im Direktbetrieb zum Elektrofilter geführt und dort abgeschieden. Das im Rohgas vorliegende  $\text{SO}_2$  wird teilweise bei der Rohmahlung in das frisch ermahlene Mehl eingebunden.

Für die inneren Schwefelbilanzen ergaben sich in den Ofenanlagen Z1, Z2, Z3 und Z5 Fehlbeträge von ca. –3 bis 3 % bezogen auf die Ausgaben. Aufgrund dieser geringen Fehlbeträge ist von keinem nennenswerten Auf- bzw. Abbau von Kreisläufen im Ofen-Vorwärmersystem auszugehen. Die Bilanzfehlbeträge der Ofenanlagen Z4 (-10 %) und Z6 (-12 %) weisen auf deutliche Anreicherungen von Schwefel im Ofen-Vorwärmer-Bereich dieser Anlagen hin. In allen Werken mit Ausnahme von Werk Z2 wurden während der Bilanzmessungen sekundäre Minderungsverfahren eingesetzt. Dabei erfolgt aufgrund der verstärkten Einbindung von  $\text{SO}_2$  ein erhöhter Eintrag des Schwefels über das Ofenmehl. Die unterschiedlich hohen Bilanzfehlbeträge deuten jedoch darauf hin, dass der Aufbau innerer Schwefelkreisläufe von anderen Parametern als dem Schwefeleintrag in den inneren Bilanzraum abhängt.

Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Anreicherung des Schwefels im inneren Kreislauf im Wesentlichen vom Austrag des Schwefels über den Klinker bzw. vom Eintrag des Schwefels aus dem inneren in den äußeren Kreislauf über das Rohgas und dessen Staub abhängt. So beträgt in Werk Z4 der Anteil des Schwefels, der über den Klinker ausgetragen wird nur 52 M.-%. In Werk Z6 liegt zwar der Austrag des Schwefels über den Klinker mit ca. 63 M.-% höher, dagegen beträgt der Austrag über den Rohgasstaub nur 18 M.-%. In beiden Anlagen geben die hohen Schwefelaustragsraten über den Bypass einen Hinweis auf bereits existierende hohe innere Schwefelkreisläufe.

### 5.3.3 Bilanzen von Anlagen mit Rostvorwärmer

Am Rostvorwärmer der Anlage R1 wurde während zwei Zeiträumen innere Schwefelbilanzen durchgeführt. Die Ergebnisse der Bilanzen sind in Tafel 5.7 dargestellt. Der Haupteintrag des Schwefels in die Ofenanlage von ca. 60 M.-% erfolgt über das Ofenmehl bzw. die Granalien. Der restliche Schwefel gelangt über die Kohle in den Drehofen. Der Austrag des Schwefels erfolgt mit über 80 M.-% größtenteils über den Klinker. Etwa 6 M.-% werden mit dem Zwischengas- und ca. 12 - 16 M.-% mit dem Rohgasstaub ausgetragen. Gasförmig über das Rohgas wird nur ein geringer Anteil von 2 M.-% emittiert. Dies belegt die gute Einbindung von Schwefel in den Granalien. Trotz des hohen Schwefel-

austrags über den Klinker, liegen die Fehlbeträge der inneren Bilanz während der Versuchszeiträume zwischen –6 und –8 % und belegen damit eine Anreicherung des Schwefels im inneren Kreislauf.

Tafel 5.7: Innere Schwefelbilanzen, Rostvorwärmanlage

	Ofenanlage			
	R1 – Bilanz 1		R1 – Bilanz 2	
	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%
	Bilanzeinnahmen			
Ofenmehl	242	59	250	63
Steinkohle	156	38	135	34
Sekundärbrennstoffe	10	2	9	2
Summe	408		394	
Bilanzausgaben				
Rohgas	10	3	5	1
Rohgasstaub	45	12	59	16
Zwischengasstaub	27	7	17	5
Klinker	297	78	291	78
Summe	379		373	
Fehlbetrag in %	-7,5		-5,6	

#### 5.3.4 SO<sub>2</sub>-Freisetzungsgrad aus dem Vorwärmer

Aus den in den Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 vorgestellten Bilanzen der Anlagen mit Zyklon- bzw. Rostvorwärmer wurde der SO<sub>2</sub>-Freisetzungsgrad analog zu den Laborversuchen berechnet (Tafel 5.8). Der Freisetzungsgrad gibt an, welcher Anteil des über das Ofenmehl eingetragenen sulfidischen Schwefels den Vorwärmer gasförmig als SO<sub>2</sub> verlässt. In den Anlagen Z2, Z3 und Z4 wurde während der Untersuchungen kein Kalkhydrat zur SO<sub>2</sub>-Minderung im Vorwärmer eingesetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit Ausnahme von Anlage Z2, in der zur Zeit der Untersuchungen generell keine sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderung durchgeführt wurde, die Zugabe von Kalkhydrat für die Versuchszeiträume lediglich unterbrochen wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass in den Ofenmehlen dieser Anlagen Anteile nicht reagierten Kalkhydrats vorlagen, die die Einbindung von SO<sub>2</sub> im Bereich der oberen Zyklonstufen verbesserten. Diese Annahme wird indirekt durch die Ergebnisse belegt. So lag die Freisetzungsrate in Werk Z2 bei ca. 58 % des oxidierbaren Schwefels. In den Werken Z3 und Z4 war dieser Anteil mit ca. 30 bzw. ca. 19 % deutlich geringer.

In den anderen Anlagen lag die SO<sub>2</sub>-Freisetzung in einem Bereich von ca. 10 – 65 %. Aufgrund des aufgegebenen Kalkhydrats kann aus diesen Werten nicht direkt auf eine Freisetzung bzw. direkte Wiedereinbindung von SO<sub>2</sub> in den oberen Zyklonstufen durch die Ofenmehlbestandteile geschlossen werden. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten in den Anlagen mit Rostvorwärmer lagen bei ca. 2 – 6 %. Die Ergebnisse von Anlage R2, an der keine innere Schwefelbilanz durchgeführt wurde, beruhen auf den Analysen und Betriebsdaten, die im Rahmen der Profilmessungen ermittelt wurden (vgl. Kap. 5.4.3).

Tafel 5.8: SO<sub>2</sub>-Freisetzungsrates entsprechend Kap. 4.7.2 für die untersuchten Ofenanlagen

Ofenanlage	S <sup>2</sup> -Massenstrom im Ofenmehl	SO <sub>2</sub> -Massenstrom im Rohgas	SO <sub>2</sub> -Freisetzung
	kg SO <sub>3</sub> /h		%
Z1	785	346	44,1
Z2*	427	264	57,7
Z3*	439	133	30,3
Z4*	940	56	19,3
Z5	1387	893	64,4
Z6	1016	107	10,5
R1	146 - 159	5 - 10	3 - 6
R2	85 - 112	2 - 4	2 - 3

\*) keine Kalkhydratzugabe im Vorwärmer

#### 5.4 Untersuchungen zur Reaktion des Schwefels im Vorwärmer

Zur Untersuchung der Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer wurden Profile der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasstrom sowie des im Feststoff gebundenem Schwefels in diesem Anlagenteil erstellt. Die Untersuchungen dienten dazu, das Verhalten des rohmaterialbedingt freigesetzten sowie des aus dem inneren Kreislauf stammenden SO<sub>2</sub> im Vorwärmer zu beurteilen. Die Bestimmung der SO<sub>2</sub>-Profile wurde an den Zyklonvorwärmern der Anlagen Z2, Z4 und Z5 aufgenommen. An Anlage Z4 wurde für die Analyse der Schwefelspezies in den Ofenmehlen darüber hinaus eine Beprobung der Mehle unterhalb der einzelnen Zyklonstufen sowie des Rohgasstaubes durchgeführt. Die Feststoffproben wurden auf die Gehalte unterschiedlicher Schwefelverbindungen analysiert. Mit Ausnahme von Anlage Z2 kam während dieser Untersuchungen in allen Anlagen das Trockenadditivverfahren zur SO<sub>2</sub>-Minderung zum Einsatz (vgl. Kap. 2.5.2).

##### 5.4.1 Profilmessungen in Anlagen mit Zyklonvorwärmer

Bild 5.1 zeigt am Beispiel von Anlage Z2 das typische SO<sub>2</sub>-Profil im Bereich zwischen Ofeneinlauf und Rohgas. Die gemessenen SO<sub>2</sub>-Profile aller untersuchten Anlagen sind in Tafel 5.9 zusammengestellt. Aus den Werten wird deutlich, dass im Bereich des Ofeneinlaufs erhebliche SO<sub>2</sub>-Gehalte vorliegen, die den inneren Schwefelkreislauf zwischen Ofen und Vorwärmer kennzeichnen. Der mit dem Brennstoff in das Drehrohr eingetragene Schwefel sowie die in der Sinterzone freigesetzten Schwefelverbindungen werden im unteren Bereich des Zyklonvorwärmers vollständig durch das frisch entsäuerte Heißmehl gebunden. Oberhalb der unteren beiden Zyklonstufen wurde somit selbst bei extrem hohen SO<sub>2</sub>-Gehalten im Ofeneinlauf praktisch kein SO<sub>2</sub> gemessen. Demnach wird der aus dem Drehrohr in den Vorwärmer transportierte Schwefel vollständig im Brenngut eingebunden. Erst oberhalb der zweitobersten Zyklonstufe ist ein deutlicher Anstieg der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom festzustellen. Dort wird der Hauptanteil von SO<sub>2</sub> aus leichtflüchtigen Schwefelverbindungen, die mit dem Ofenmehl in die Anlage eingetragen werden, freigesetzt.



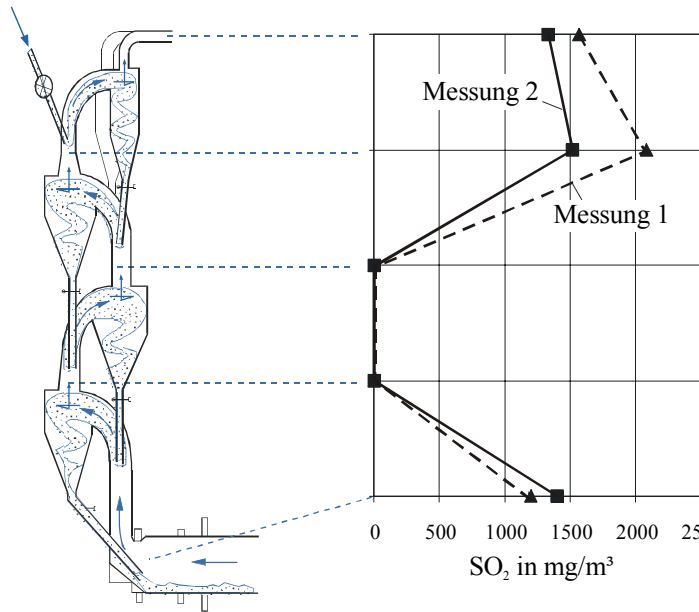


Bild 5.1: SO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil im Zyklorvorwärmer (Gasphase); Ofenanlage Z2

Bei den vierstufigen Anlagen wurden im Rohgas tendenziell geringere SO<sub>2</sub>-Gehalte als nach der zweitobersten Zyklonstufe bestimmt. Dies kann in Anlage Z4 auf den Einsatz von Kalkhydrat in den oberen Zyklonstufen zurückgeführt werden. In Anlage Z2 kommt es ohne den Einsatz von sekundären Minderungsverfahren zu einer teilweisen Wiedereinbindung in der obersten Zyklonstufe. Ohne die Zugabe von Additiven kann eine Wiedereinbindung des SO<sub>2</sub> in der oberen Zyklonstufe nur durch Rohmehlbestandteile bzw. die mit dem Gasstrom transportierten Bestandteile des Ofenstaubs erfolgen. Ein Teil des gebildeten Schwefeldioxids wird direkt durch das Ofenmehl in Form von Sulfat bzw. Sulfid wieder eingebunden. Findet keine direkte Oxidation des Sulfids zu Sulfat statt, wird dieses jedoch bei Temperaturen von 500 bis 600 °C unter Bildung von SO<sub>2</sub> zersetzt (vgl. Kap. 4.5.3). Bei Anlage Z5 mit dem fünfstufigen Vorwärmer erfolgt die Freisetzung von SO<sub>2</sub> größtenteils in der zweitobersten Zyklonstufe.

Tafel 5.9: Schwefelfreisetzung verschiedener Ofenanlagen im Verbundbetrieb

Messstelle	Ofenanlage				
	Z2		Z4		Z5
	Messung 1	Messung 2	Strang 1	Strang 2	
	mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>				
Ofeneinlauf	1200	1400	28200		310
nach Zyklon 1	2	1	8	34	50
nach Zyklon 2	1	1	20	20	20
nach Zyklon 3	2090	1520	770	380	20
nach Zyklon 4 / Rohgas	1570	1330	170	350	1630
nach Zyklon 5 / Rohgas	-	-	-	-	2174
Reingas *	650	340	360		350

\* Verbundbetrieb, Wert bezogen auf 10 Vol.-% O<sub>2</sub>

Betrachtet man die im Vorwärmer gemessenen Gaskonzentrationen in Tafel 5.9 im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Schwefelbilanzen (Tafel 5.5 und Tafel 5.6), wird deutlich, dass die  $\text{SO}_2$ -Emissionen der Ofenanlage auf im Rohmaterial enthaltene leichtflüchtige Schwefelverbindungen (Pyrit, Markasit) zurückzuführen sein müssen. Um die Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer nachvollziehen zu können, wurden die Gehalte unterschiedlicher Schwefelspezies in den Mehlen nach den jeweiligen Zyklonstufen sowie im Rohgasstaub analysiert.

In Bild 5.2 ist das Konzentrationsprofil der Schwefelverbindungen Sulfat, Sulfid und Sulfit im Brenngut des Zyklonvorwärmers von Ofenanlage Z4 dargestellt. In der Anlage wurde während der Untersuchungen kein Kalkhydrat zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingesetzt. Über das Ofenmehl wurden etwa 0,24 M.-% Sulfat, 0,38 M.-% Sulfid und 0,05 M.-% Sulfit (jeweils in M.-%  $\text{SO}_3$ ) in den Vorwärmer eingetragen. Aus dem Bild geht hervor, dass in den oberen beiden Zyklonstufen eine vollständige Umsetzung des eingetragenen Sulfids stattfindet. Im Ofenmehl unterhalb der obersten Zyklonstufe liegt zudem eine geringe Menge an Sulfit vor, das zu einem Teil im äußeren Kreislauf gebildet und über das Ofenmehl eingetragen wird. Ein weiterer Teil entsteht durch die Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit dem Ofenmehl. In der zweitobersten Zyklonstufe wird das Sulfit zersetzt. Der Sulfatgehalt des Mehles nimmt aufgrund der Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit dem Ofenmehl sowie durch den Umsatz des Sulfits in diesem Bereich zu. Weit- aus höhere Sulfatmengen wurden in den Heißmehlen unterhalb der zweiten Zyklonstufe bestimmt. Diese weisen auf einen erheblichen inneren Schwefelkreislauf zwischen der Sinterzone des Drehofens und den unteren Vorwärmerstufen hin. Der gegenüber dem Rohmehl an Schwefelverbindungen aufkonzentrierte Rohgasstaub nimmt am äußeren Schwefelkreislauf teil.

Bei erhöhten Einträgen von sulfidischem Schwefel in die Ofenanlage werden dem Rohgas bzw. dem Ofenmehl calciumhaltige Additive wie z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugegeben, die zu einer effektiven Wiedereinkbindung von  $\text{SO}_2$  führen (vgl. Kap.0). Der verringerte Schwefelaustrag über die Emission bewirkt jedoch gleichzeitig einen verstärkten Eintrag an schwerer flüchtigem Calciumsulfat in den inneren Schwefelkreislauf.

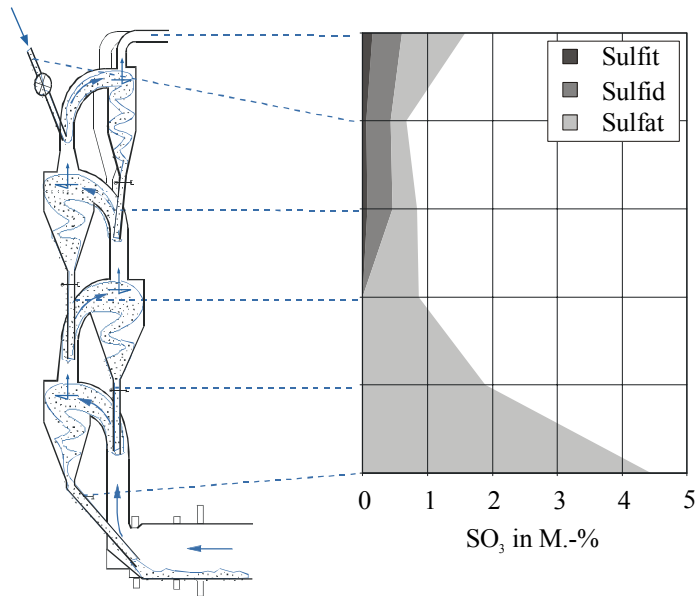


Bild 5.2: Konzentrationsprofil unterschiedlicher Schwefelverbindungen im Zyklonvorwärmer (Feststoff); Ofenanlage Z4

#### 5.4.2 Einflussgrößen auf die $\text{SO}_2$ -Einbindung in den oberen Zyklonstufen

Bereits in den, in Kap. 4 beschriebenen Laborversuchen, wurden die Einflussgrößen auf die Einbindung von  $\text{SO}_2$  bestimmt. Um die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse auf technische Bedingungen zu prüfen, wurden in den Betriebsversuchen der Einfluss des Sulfidgehalts des Ofenmehls, des Sauerstoffgehalts des Rohgases sowie der Rohgastemperatur auf die direkte Wiedereinbindung von  $\text{SO}_2$  in den oberen Zyklonstufen bestimmt. Voraussetzung für die Beurteilung der einzelnen Parameter ist, dass während der Untersuchungen keine  $\text{SO}_2$ -Minderung durch eine Zugabe von Kalkhydrat in den oberen Zyklonstufen oder in das Rohgas erfolgt. Aus Emissionsgründen war dies während der Betriebsmessungen für diese Arbeit nur in wenigen Werken möglich. In den folgenden Darstellungen wurden daher die Werte weiterer Ofenanlagen mit Zyklonvorwärmer aufgenommen, die aus früheren Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie vorliegen.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte dabei anhand des Einbindungsgrads. Dieser beschreibt in den Darstellungen das Verhältnis zwischen der in den oberen Zyklonstufen eingebundenen und der mit dem Ofenmehl als Sulfid eingetragenen Schwefelmenge:

$$\text{SO}_2 - \text{Einbindungsgrad} = \frac{\text{S}^{2-} (\text{Ofenmehl}) - \text{SO}_2 (\text{Rohgas})}{\text{S}^{2-} (\text{Ofenmehl})} \quad [\%, \text{ bezogen auf } \text{SO}_2] \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Bei dieser Definition wird davon ausgegangen, dass entsprechend Kap. 5.4.1 kein  $\text{SO}_2$  aus dem heißen Teil des Vorwärmers in den Bereich der Ofenmehlaufgabe transportiert wird. Bild 5.3 zeigt die theoretische  $\text{SO}_2$ -Einbindung in Abhängigkeit vom Sulfidgehalt des eingesetzten Ofenmehls. Es wird deutlich, dass zwischen der Einbindung und dem Sulfidgehalt keine Korrelation besteht. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen der Laborversuche. Somit müssen weitere Parameter Einfluss auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung in den oberen Zyklonstufen nehmen.

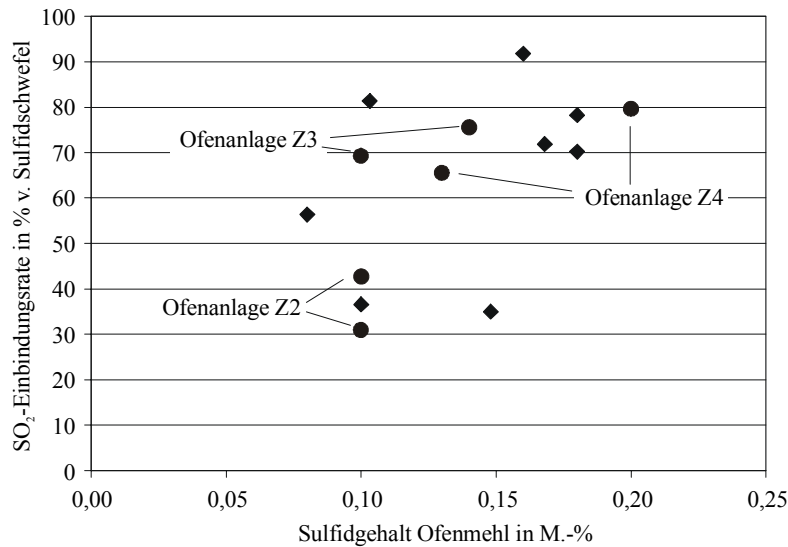


Bild 5.3: Einfluss des Sulfidgehalts im Ofenmehl auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung

Nach Laboruntersuchungen von [ECK 95] wird die SO<sub>2</sub>-Einbindung durch den O<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas beeinflusst. Danach ist der Einfluss des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Bereich zwischen 1 – 3 Vol.-% O<sub>2</sub> besonders groß (vgl. Kap.2.4.1.1). Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betriebsversuche kann diese Korrelation nicht direkt bestätigt werden. Dies geht aus Bild 5.4 hervor, in dem der Zusammenhang zwischen dem O<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas der untersuchten Ofenanlagen und der jeweiligen SO<sub>2</sub>-Einbindung dargestellt ist. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund weiterer Einflussgrößen wie z.B. der Temperatur in den oberen Zyklonstufen eine Überlagerung durch andere Effekte auftritt. Zudem lagen die Sauerstoffkonzentrationen im Rohgas der meisten Ofenanlagen höher als 3 Vol.-%.

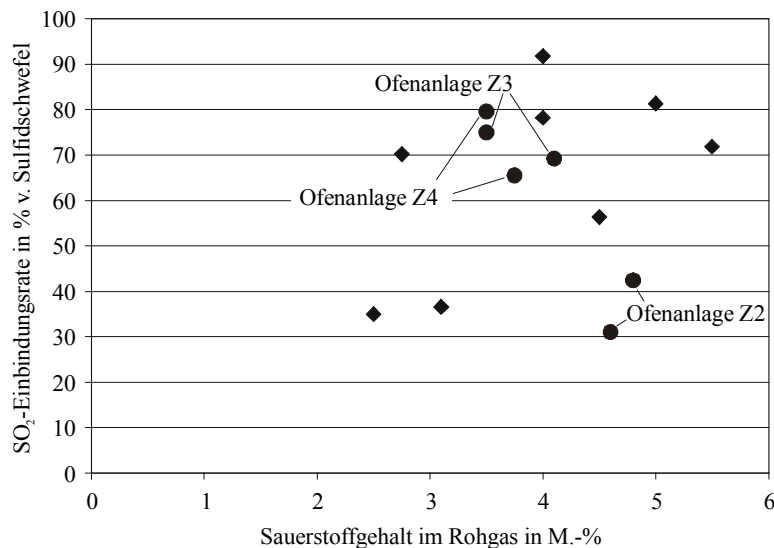


Bild 5.4: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung

In den betrachteten Werken liegt der Sauerstoffgehalt im Rohgas zwischen ca. 2,5 und 5,5 Vol.-% O<sub>2</sub>. Die SO<sub>2</sub>-Einbindung liegt unabhängig von Sauerstoffgehalt im Bereich von 30 - 80 %, in einem Fall bei bis zu 90 %. Demnach kann der Sauerstoffgehalt in dem betrachteten Konzentrationsbereich lediglich eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung spielen.

Bild 5.5 gibt den Zusammenhang zwischen der Rohgastemperatur und dem  $\text{SO}_2$ -Einbindungsgrad wieder. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die  $\text{SO}_2$ -Einbindung mit steigender Gastemperatur im Rohgas im Bereich zwischen ca. 320 und 400 °C ansteigt. Dies bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen in Kap. 4.7.7, bei denen mit zunehmender Starttemperatur bei der Aufheizung von Ofenmehlproben eine erhöhte  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch die Probe festgestellt wurde. Demnach begünstigt auch in Zyklonvorwärmanlagen eine hohe Aufgabetemperatur die direkte Einbindung von  $\text{SO}_2$  infolge der günstigen Reaktionsbedingungen zum Zeitpunkt der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus dem Ofenmehl.

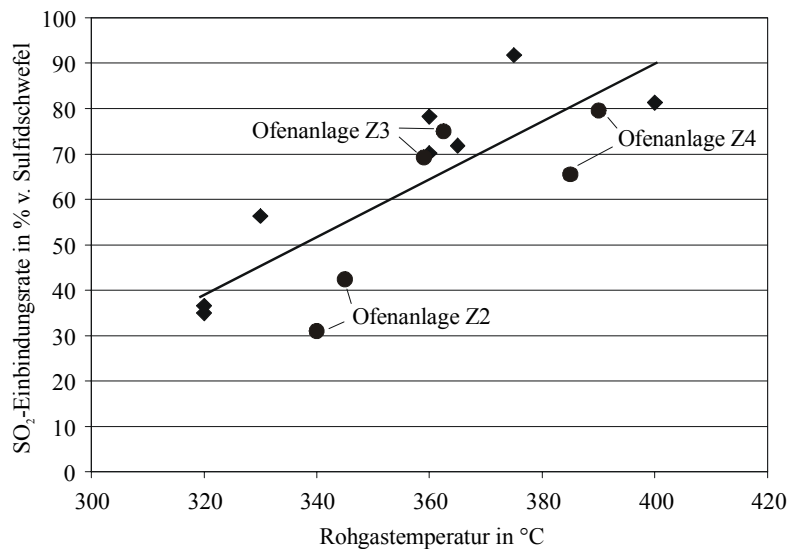


Bild 5.5: Einfluss der Rohgastemperatur auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung

Die Rohgastemperatur gibt aufgrund des Temperatenausgleichs zwischen Ofenmehl und Gasstrom die Gastemperatur bei der Aufgabe des Ofenmehls mit einer Verminderung um ca. 130 – 150 °C wieder. Der tatsächliche Temperaturbereich, in dem die Freisetzung und Wiedereinbindung des  $\text{SO}_2$  erfolgt, liegt demnach zwischen 320 und ca. 450 bis 550 °C. Nach [VOS 71] erfolgt der Temperatenausgleich zwischen Ofenmehl und Gasstrom in wenigen Sekunden. Geht man davon aus, dass auch in der zweitobersten Zyklonstufe noch  $\text{SO}_2$  aus dem Rohgas freigesetzt wird, geraten die Ofenmehlpartikel dort mit einem Gasstrom mit Temperaturen von 480 bis 700°C in Kontakt. Die verstärkte Wiedereinbindung mit zunehmenden Temperaturen ist durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$  mit Ofenmehlbestandteilen, wie z. B.  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCO}_3$ , zu erklären. Auch bei vergleichsweise geringen Temperaturen in den oberen Zyklonstufen findet eine vollständige Zersetzung und Oxidation der Sulfide aus dem Ofenmehl statt. Da die Gas- und Brennguttemperaturen jedoch niedriger sind und somit schlechtere Reaktionsbedingungen vorliegen, erfolgt eine Wiedereinbindung des freigesetzten  $\text{SO}_2$  nur zu einem geringeren Anteil.

Eine weitere Rolle bei der Einbindung von  $\text{SO}_2$  in den oberen Zyklonstufen könnten Parameter nehmen, die den Stoff- und Temperatenausgleich beeinflussen. Es ist daher zu erwarten, dass sich auch die Verweilzeit des Brennguts in den einzelnen Stufen sowie die Dispersion der einzelnen Partikel im

Gasstrom auf den Einbindungsgrad auswirken. Ferner ist denkbar, dass ebenso die Feinheit des Brennguts und damit das Oberflächenangebot einen Einfluss haben. Für eine mögliche Einbindungsreaktion im Brenngutpartikel könnten darüber hinaus der Verwachsungsgrad sowie die Korngröße der Sulfide einen Einfluss haben. Die Laborversuche haben ergeben, dass ferner ein katalytischer Einfluss verschiedener Nebenbestandteile im Brenngut auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung nicht ausgeschlossen werden kann.

#### 5.4.3 *Profilmessungen in Anlagen mit Rostvorwärmer*

Die Untersuchung des Verhaltens des Schwefels im Rostvorwärmer wurde an den Ofenanlagen R1 und R2 durchgeführt. Dabei wurden das Aufgabegut, die Filter- und Zwischengasstäube sowie die Granalien beprobt und auf Ihre Sulfid- und Sulfatgehalte untersucht. Während eines Betriebszustands mit erhöhtem Sauerstoffgehalt wurden zudem die Gehalte an Sulfit in den Granalien analysiert. Die Granalien wurden entlang beider Rostseiten von der Aufgabe in der Trockenkammer bis zum Ende der Heißkammer beprobt. Parallel dazu wurden die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Rohgas, Zwischengas und Ofeneinlaufgas gemessen. Um den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Einbindung des  $\text{SO}_2$  zu untersuchen, erfolgte die Probenahme bei einer Ofenfahrweise mit einer für diese Anlage normalen sowie einer erhöhten Sauerstoffkonzentration. Der Sauerstoffgehalt wurde dabei um ca. 1 Vol.-% im Ofeneinlauf erhöht. Ferner wurde der Anteil organischer Komponenten im Rohmaterial untersucht.

Der Sauerstoffgehalt der Ofenanlage R1 wurde im Bereich von ca. 3 Vol.-% (Bild 5.6, oben links) bis ca. 4 Vol.-% variiert. Im Rohgas bewirkte dies eine Konzentrationsänderung des Sauerstoffs von ca. 7 auf 8 Vol.-%. Ofenanlage R2 wurde im Konzentrationsbereich von 0 bis 1 Vol.-% Sauerstoff (Bild 5.6, oben rechts) betrieben. Dadurch ergab sich eine Variation des  $\text{O}_2$ -Gehaltes im Rohgas nach Vorwärmer von ca. 8,5 auf 9,5 Vol.-%.

Im unteren Teil von Bild 5.6 sind die  $\text{SO}_2$ -Massenstromverläufe der Vorwärmer bei den unterschiedlichen Sauerstoffgehalten dargestellt. Die Untersuchungen an Anlage R1 ergaben im Ofeneinlauf  $\text{SO}_2$ -massenströme von ca. 150 - 190 kg/h. Im Zwischengas betrugen sie ca. 20 - 25 kg/h und im Rohgas 5 bis 10 kg/h. Aus dem dargestellten Verlauf für Anlage R1 wird deutlich, dass eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts von 3 auf 4 Vol.-% nur einen geringen Einfluss auf die  $\text{SO}_2$ -Gehalte im Ofeneinlaufgas nehmen. Der Trend zeigt jedoch eine Abnahme des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes mit erhöhtem Sauerstoffgehalt.

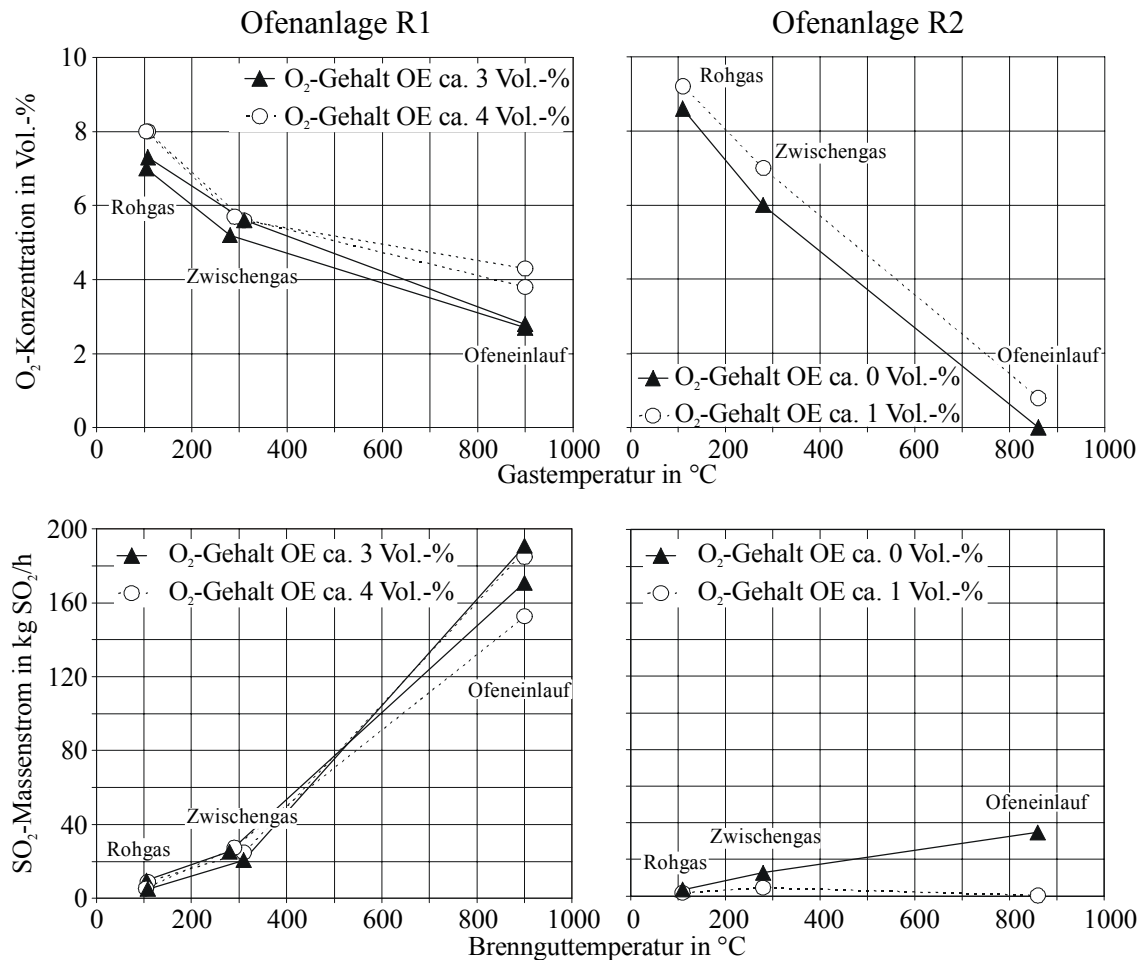


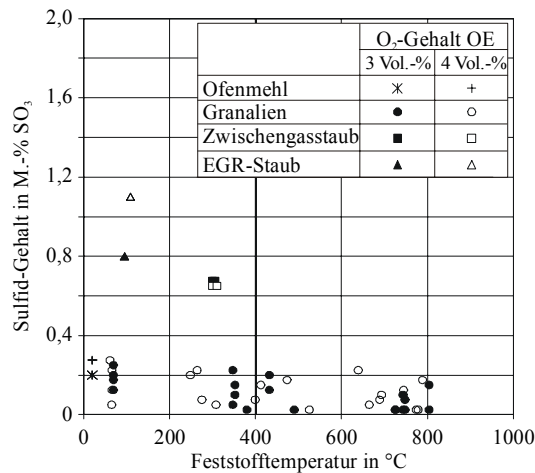
Bild 5.6: Sauerstoffprofile und SO<sub>2</sub>-Massenstrom in den Rostvorwärmanlagen R1 und R2

In Werk R2 liegt gegenüber Anlage R1 ein weit geringerer SO<sub>2</sub>-Massenstrom von ca. 35 kg/h im Ofeneinlauf vor. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes auf 1 Vol.-% bewirkt eine vollständige Einbindung von SO<sub>2</sub> aus dem Ofeneinlaufgas. Im Ofenbetrieb mit erhöhtem Sauerstoffgehalt weist das Zwischengas mit einem SO<sub>2</sub>-Massenstrom von ca. 5 kg/h auf eine geringe Freisetzung von SO<sub>2</sub> aus dem Rohmaterial hin. Im Rohgas nach Vorwärmer wurden während beider Betriebszustände Massenströme von ca. 2 - 3 kg SO<sub>2</sub>/h festgestellt.

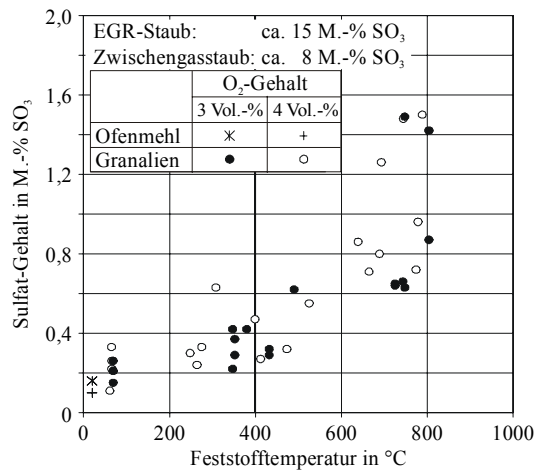
Aus den durchgeführten Untersuchungen kann geschlossen werden, dass in den untersuchten Ofenanlagen die Einbindung von SO<sub>2</sub> aus dem Drehofen fast vollständig erfolgt. Der überwiegende Teil der SO<sub>2</sub>-Einbindung findet dabei in der Heißkammer statt. Erhöhte Sauerstoffgehalte im Ofeneinlauf bewirken eine verbesserte SO<sub>2</sub>-Einbindung in diesem Bereich. Dies gilt insbesondere bei sehr geringen Sauerstoffgehalten im Ofeneinlauf. Aufgrund der Analogie der Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Zersetzung des Sulfids und der SO<sub>2</sub>-Einbindungsvorgänge beider Ofenanlagen wird im Folgenden nur auf die Ergebnisse der Versuche an Ofenanlage R1 eingegangen.

Bild 5.7 a) und b) zeigt exemplarisch den Sulfid- und Sulfatgehalt von Aufgabegut, Filter- und Zwischengasstaub sowie die Gehalte in den Granalien bei den entsprechenden Prozesstemperaturen. Die

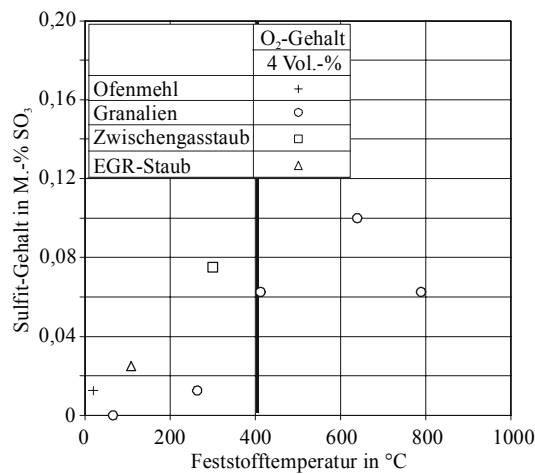
Sulfitgehalte wurden für einen Versuchszeitraum bei erhöhtem O<sub>2</sub>-Gehalt bestimmt (Bild 5.7 c). Die in den Bildern eingezeichneten Balken kennzeichnen die Trennwand zwischen der Heiß- und der Trockenkammer. Das Brenngut wird in dieser Ofenanlage dem Vorwärmer in Form von Granalien mit einem Wassergehalt von ca. 12 M.-% aufgegeben. In der Trockenkammer des Vorwärmers wird das Brenngut auf eine Temperatur von etwa 400 °C, in der nachfolgenden Heißkammer auf über 800 °C erwärmt und anschließend dem Ofen aufgegeben.



a: Sulfid



b: Sulfat



c: Sulfit

Bild 5.7: Sulfid, Sulfat und Sulfitgehalte in Ofenmehl, Stäuben und Granalien bei erhöhtem bzw. normalen Sauerstoffgehalt; Ofenanlage R1

Der Sulfidgehalt im Ofenmehl bzw. den Granalien bei Eintritt in die Trockenkammer lag bei bis zu ca. 0,25 M.-% SO<sub>3</sub>. In der Trockenkammer kommt es zu einer teilweisen Zersetzung des Sulfids. Bis zum Eintritt des Brennguts in die Heißkammer werden in den Granalien bis zu ca. 50 % des Sulfids zersetzt. Bei der Oxidation des Sulfids entsteht SO<sub>2</sub>, das mit den Bestandteilen des Mehls innerhalb der Granalien zu Sulfat reagieren kann. Infolge dieser Reaktion erhöht sich der Sulfatgehalt in den Granalien mit zunehmender Temperatur (Bild 5.7 b). Bild 5.7 c zeigt, dass auch in geringeren Maß eine Einbindung als Sulfit erfolgt. Das Sulfit entsteht unter Anwesenheit von Wasser als Zwischenprodukt bei der Reaktion von SO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub>.



In der Heißkammer setzt von der Granalienoberfläche ins Innere fortschreitend die Entsäuerung des Calciumcarbonats ein. Diese Reaktion findet verstärkt bei Feststofftemperaturen ab ca. 600 °C statt. Gleichzeitig wird das verbliebene Sulfid zersetzt. Das dabei entstehende SO<sub>2</sub> diffundiert zur Oberfläche der Granalien. Eine Wiedereinbindung des SO<sub>2</sub> erfolgt dabei, entsprechend dem Einbindungsvorgang im Calcinationsbereich von Zyklonvorwärmanlagen, durch frisch entsäuertes CaCO<sub>3</sub> in den Granalien. Ebenso wird ein Grossteil des im Ofengas vorliegenden SO<sub>2</sub> eingebunden. Hierdurch sind die hohen Sulfatgehalte von bis zu 1,8 M.-% SO<sub>3</sub> der Granalien, die bei Rostbetttemperaturen von etwa 800 °C beprobt wurden, zu erklären. Im Bereich der Sauerstoffkonzentration von 3 - 4 Vol.-% lässt sich kein Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die SO<sub>2</sub>-Einbindung erkennen (vgl. Bild 5.6).

Dem bereits in der Trockenkammer oder in der Heißkammer in den Granalien gebildeten und nicht direkt wieder eingebundenen SO<sub>2</sub> stehen neben den Brenngutbestandteilen als weitere Reaktionspartner die CaO-haltigen Bestandteile des Zwischengas- oder EGR-Staubs zur Verfügung. Die Sulfatgehalte von ca. 7 – 8 M.-% im Zwischengas und von ca. 14 – 15 M.-% im EGR-Staub belegen die gute Einbindung durch die Stäube. Im Zwischengasstaub wurde dabei auch eine erhöhte Konzentration von Sulfid festgestellt. Die hohen Sulfidgehalte im EGR- und im Zwischengasstaub weisen auf eine Aufkonzentration des Sulfids in den Feinstaubfraktionen hin (vgl. Kap. 5.5.2.1).

## 5.5 Untersuchungen zur SO<sub>2</sub>-Einbindung in nachgeschalteten Anlagenteilen

Für die Emissionen von SO<sub>2</sub> aus Drehofenanlagen der Zementindustrie sind neben den Reaktionen des Schwefels im Vorwärmer ebenfalls die Vorgänge im äußeren Kreislauf von Bedeutung. Hierbei kann es zu einer mehr oder weniger starken Einbindung in den einzelnen dem Vorwärmer nachgeschalteten Anlagenteilen kommen. So ist z. B. bekannt, dass es im Verbundbetrieb zu einer Einbindung von SO<sub>2</sub> in der Rohmühle kommt. Über die Reaktionen des Schwefels in den dem Vorwärmer nachgeschalteten Anlagenteilen sowie über die Einbindungspotentiale in einzelnen Anlagenteilen liegen bisher wenige Untersuchungen vor. Auf der Basis von Bilanzmessungen wurde daher das Verhalten des Schwefels in den Anlagen zur Mahltrocknung der Roh- und Brennstoffe sowie den Filteranlagen untersucht. Anhand dieser Untersuchungen wurde das Potential zur SO<sub>2</sub>-Minderung in den verschiedenen Bereichen beurteilt.

### 5.5.1 Verdampfungskühler

Im Verdampfungskühler (VDK) besteht theoretisch die Möglichkeit, dass in der Gasphase vorhandenes SO<sub>2</sub> an das eingedüste und sofort verdampfende Wasser angelagert und dadurch die Reaktionen mit dem im Rohgasstaub vorliegenden Calciumcarbonat bzw. Calciumhydroxid beschleunigt werden. Hierfür sprechen Laboruntersuchungen, die zeigen, dass die SO<sub>2</sub>-Einbindung unterhalb von 200 °C in Gegenwart von Wasser erheblich zunimmt [HUE 86]. Besonders groß ist die SO<sub>2</sub>-Einbindung im Bereich des Taupunktes zwischen 60 und 80 °C. In der Praxis gelangt das Rohgas mit Temperaturen zwi-

schen 280 und 350 °C in den Verdampfungskühler und wird je nach erforderlicher Temperatur für die Mahltrocknung bzw. den Elektrofilter heruntergekühlt. Um Verklebungen und Korrosionen zu vermeiden, darf dabei der Taupunkt des Gases in der nachgeschalteten Filteranlage nicht unterschritten werden (vergl. Kap. 2.4.1.3).

Die Untersuchungen an den Hauptverdampfungskühlern nach Wärmetauscher fand in Anlage Z6 im Betrieb ohne Rohmühle statt. Zur Minderung von SO<sub>2</sub>-Emissionen wurde daher Ca(OH)<sub>2</sub> eingesetzt. Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden inwiefern die Betriebstemperatur des Verdampfungskühlers sowie der Sauerstoffgehalt im Rohgasstrom Einfluss auf eine mögliche Einbindung von SO<sub>2</sub> nehmen. Die O<sub>2</sub>-Gehalte der beiden Rohgasstränge unterscheiden sich erheblich. So liegt die O<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgasstrang I bei ca. 4 Vol.-%, in Rohgasstrang II bei ca. 7 Vol.-%. Jedem Vorwärmerstrang in Anlage Z6 ist ein separater Verdampfungskühler nachgeschaltet. Die Temperaturen der Verdampfungskühler können über die eingedüste Wassermenge einzeln eingestellt werden. Für die Untersuchungen wurden die Betriebstemperaturen der Verdampfungskühler auf ca. 200 °C (Strang I) bzw. 150 °C (Strang II) eingestellt. Um einen möglichen Einfluss des O<sub>2</sub>-Gehaltes auf die Einbindung von SO<sub>2</sub> zu prüfen, wurden die Temperatureinstellungen in einem zweiten Versuchszeitraum umgekehrt.

Während der Untersuchungen wurden das Ofenmehl, der Rohgasstaub von Strang II, der VDK-Staub sowie der Rohgasstaub nach VDK II beprobt und auf ihre Gehalte an Sulfat- und Sulfit Schwefel analysiert. Gleichzeitig wurden die SO<sub>2</sub>-Gehalte der in die Verdampfungskühler eintretenden Rohgasströme sowie in den Rohgasströmen hinter den Verdampfungskühlern bestimmt.

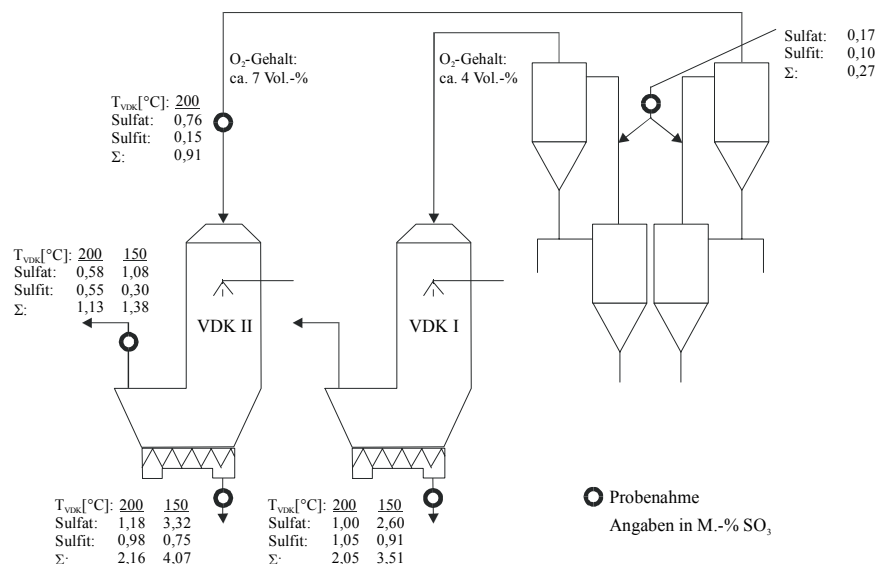


Bild 5.8: Sulfat- und Sulfitgehalte der Prozessstäube, Ofenanlage Z6

Die Analyse der Prozessstäube ergab, dass die VDK-Stäube im Vergleich zum eingesetzten Ofenmehl Anreicherungen von Sulfat- und Sulfit Schwefel aufweisen (Bild 5.8). Dabei war die Höhe der Aufkon-

zentrationen abhängig von der eingestellten Temperatur im Verdampfungskühler. Für VDK-Temperaturen von 150 °C lag der Anreicherungsfaktor für Sulfit zwischen 8 und 9, für Sulfat zwischen 15 und 20. Der Gesamtgehalt an Sulfit- und Sulfatschwefel erhöhte sich um den Faktor 13 - 15. Bei höheren VDK-Temperaturen lagen die Anreicherungen niedriger, mit Faktoren von ca. 10 für Sulfit, 6 - 7 für Sulfat und ca. 8 für deren Gesamtgehalt. Im Rohgasstaub nach VDK wurden insgesamt niedrigere Anreicherungsfaktoren festgestellt. Die Untersuchungen zeigen, dass die im Verdampfungskühler abgeschiedenen Stäube stark an Schwefelverbindungen angereichert sind. Es ist davon auszugehen, dass die hohen Anreicherungen von Sulfit und Sulfat auf den Einsatz des Kalkhydrats zurückzuführen sind.

Die folgenden Untersuchungen zeigen jedoch, dass die über die Reaktionen im VDK eingebundenen Schwefelmengen zu gering sind, um sich signifikant auf die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rohgasstrom auszuwirken. Die Ergebnisse der Gasanalysen sind in Bild 5.9 dargestellt. Die dem Bild zu Grunde liegenden Daten sind dem Anhang, Tafel A 4, zusammengestellt. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die Mittelwerte der bestimmten  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen vor und nach den Verdampfungskühlern beider Stränge mit einer Ausnahme auf einem Niveau von ca. 400 – 500  $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$  (Normbedingungen, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) lagen. Bei den Messungen im Strang II bei einer VDK-Temperatur von 200 °C ist davon auszugehen, dass ein messtechnisches Problem vorlag, so dass zu geringe Konzentrationen vor dem Verdampfungskühler bestimmt wurden. In dem Bild ist daher die  $\text{SO}_2$ -Konzentration für diesen Wert nicht aufgeführt. Die übrigen Abweichungen der Messergebnisse sind mit einem Fehler von ca. 30 – 40  $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$  entsprechend der Genauigkeit nasschemischer Gasanalysen von  $\text{SO}_2$  in hoch staubbeladenen Gasströmen zu bewerten. Eine Abhängigkeit der Einbindung von  $\text{SO}_2$  von der Betriebstemperatur der Verdampfungskühler bzw. der Sauerstoffgehalte konnte demnach in den genannten Variationsbereichen nicht festgestellt werden. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse kann auf keine nennenswerte Einbindung von  $\text{SO}_2$  im Verdampfungskühler geschlossen werden.

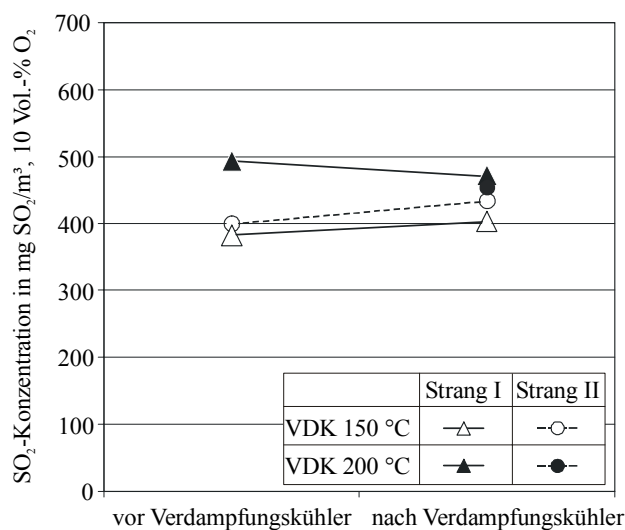


Bild 5.9: Mittelwerte der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Rohgas und nach Verdampfungskühler unter verschiedenen Betriebsbedingungen; Ofenanlage Z6

### 5.5.2 Rohmühle

In der Mahltrocknungsanlage wird das Rohmaterial gleichzeitig gemahlen und getrocknet. Die Gasatmosphäre ist somit stets mit Wasserdampf angereichert. Gleichzeitig werden aktive Partikeloberflächen geschaffen, die unter anderem auch zur  $\text{SO}_2$ -Einbindung zur Verfügung stehen. Unter diesen Bedingungen ist während der Mahltrocknung ein sehr guter Stoffaustausch zwischen Gasphase und Feststoffen möglich (vgl. Kap. 2.4.1.3). Die Einbindung des  $\text{SO}_2$  in das Rohmaterial findet im Wesentlichen im System  $\text{CaCO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{SO}_2$  statt. Die Bindung kann sowohl über eine physikalische Adsorption als auch durch die chemische Bindung zu Sulfit erfolgen. Die Höhe der  $\text{SO}_2$ -Einbindung hängt je nach Mühlentyp von verschiedenen Parametern ab. Aus theoretischen Überlegungen zählen hierzu die Betriebstemperatur der Mühle, der Feuchtigkeitsgehalt des Trockengases, die Verweilzeit des Mahlgutes und dessen Mahlfeinheit. Zusätzlich können Rohmaterialeigenschaften wie Feinheit, Mahlbarkeit, Materialfeuchte sowie die chemische Zusammensetzung des Materials die  $\text{SO}_2$ -Einbindung beeinflussen.

Ziel der Untersuchungen an den Rohmühlen war es, den  $\text{SO}_2$ -Einbindungsgrad sowie die bei der Einbindung ablaufenden Vorgänge zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden Bilanzen der Ein- und Ausgangsstoffe der Rohmühlen durchgeführt. Die Versuche wurden in den Werken Z1 und Z3 durchgeführt. In Werk Z1 erfolgen Trocknung und Mahlung des Rohmaterials in einer Walzenschüsselmühle (WM). In Werk Z3 standen dafür eine Walzenschüssel- sowie eine Kugelmühle (KM) zur Verfügung. Für eine differenzierte Betrachtung der ablaufenden Reaktionen wurden die einzelnen Stoffströme der Walzenschüsselmühlen auf ihre Gehalte der Einzelverbindungen Sulfat, Sulfid und Sulfit untersucht. Während der Versuche wurde im Rohgas der Anlage Z1 Kalkhydrat zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingesetzt. In Anlage Z3 erfolgte der Einsatz von Kalkhydrat in einer den Mühlen nachgeschalteten Mischkammer.

Die Betriebsbedingungen der Rohmühlen sind in Tafel A 5 im Anhang zusammengestellt. Als Eingangsgrößen der Bilanzen gehen die Rohstoffe (Mergel, Kalkstein) und ggf. Korrekturstoffe (Eisenoxid) sowie Rohgas bzw. Rohgasstäube ein. Das Mühlenfertiggut und das Mühlenabgas stellen die Ausgangsgrößen der Bilanz dar. Tafel 5.10 zeigt die Ergebnisse der Bilanzmessungen. Aus den Bilanzen geht hervor, dass 50 - 70 M.-% des gesamten Schwefels über den Mergel in die Mühle gelangen. Der über den Kalkstein in das System eingetragene Schwefel liegt zwischen 3 und 10 M.-%. Weitere Einnahmen gelangen über das Rohgas (13 - 19 M.-%) sowie über den Rohgasstaub (9 - 25 M.-%) in die Mühle. Der Austrag erfolgt zum überwiegenden Teil mit dem Fertiggut. Die Bilanzfehlbeträge belaufen sich bei den Walzenschüsselmühlen auf 1,2 bis 2,7 %. Der Bilanzfehlbetrag der Kugelmühle beläuft sich demgegenüber auf - 11,9 %. Dieser ist auf schwankende Schwefelkonzentrationen in den Feststoff- und Gasströmen sowie Messungenauigkeiten bei der Massen- und Volumenstrombestimmung bei dieser Mühle zurückzuführen. Die  $\text{SO}_2$ -Einbindungsraten lagen in den Mühlen zwischen 55 und 67 % bezogen auf den  $\text{SO}_2$ -Eintrag über das Rohgas. Infolge der gleichzeitigen Veränderung jeweils mehrerer Parameter konnten bei den Versuchen keine eindeutigen Abhängigkeiten zwischen

SO<sub>2</sub>-Einbindungsraten und den einzelnen Einflussgrößen ermittelt werden. So schwankten Verweilzeiten des Gases in der jeweils untersuchten Mühle um bis zu 0.4 s (ca. 10 %) und der SO<sub>2</sub>-Eintrag in die Mühlen um bis zu 150 mg/m<sup>3</sup>. Bei Temperaturvariationen um etwa 20 bis 25 °C wurde die Gasfeuchte um bis zu 20 g/m<sup>3</sup> verändert.

Tafel 5.10: Schwefelbilanzen der Rohmühlen\*

	Ofenanlage					
	Z1 - WM		Z3 - WM		Z3 - KM	
	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%	kg SO <sub>3</sub> /h	%
	Bilanzeinnahmen					
Mergel	705	54	812	67	135	70
Kalkstein	33	3	123	10	11	6
Rohgas	249	19	153	13	31	16
Rohgasstaub	329	25	132	11	17	9
Summe	1316		1220		194	
	Bilanzausgaben					
Fertiggut	1270	94	1167	95	159	92
Mühlenabgas	83	6	68	5	14	8
Summe	1353		1235		173	
Fehlbetrag in %	2,7		1,2		-11,9	

\*WM: Walzenschüsselmühle, KM: Kugelmühle

Für eine differenzierte Betrachtung der in den Mühlen ablaufenden Reaktionen sind die Ergebnisse der Schwefelbilanzen an den Walzenschüsselmühlen in Bild 5.10 und Bild 5.11 dargestellt. Die den Bildern zu Grunde liegenden Bilanzierungen der Mühlen, differenziert nach der Bindungsform des Schwefels, sind in Tafel A 6 im Anhang zusammengestellt. Für die graphische Darstellung wurden die Massenströme der einzelnen Schwefelspezies auf die in den Ofenanlagen produzierte Klinkermenge bezogen und sind in g SO<sub>3</sub>/kg Klinker dargestellt. Anhand der Untersuchungen lässt sich ein Großteil der Reaktionen des Schwefels im äußeren Kreislauf nachvollziehen.

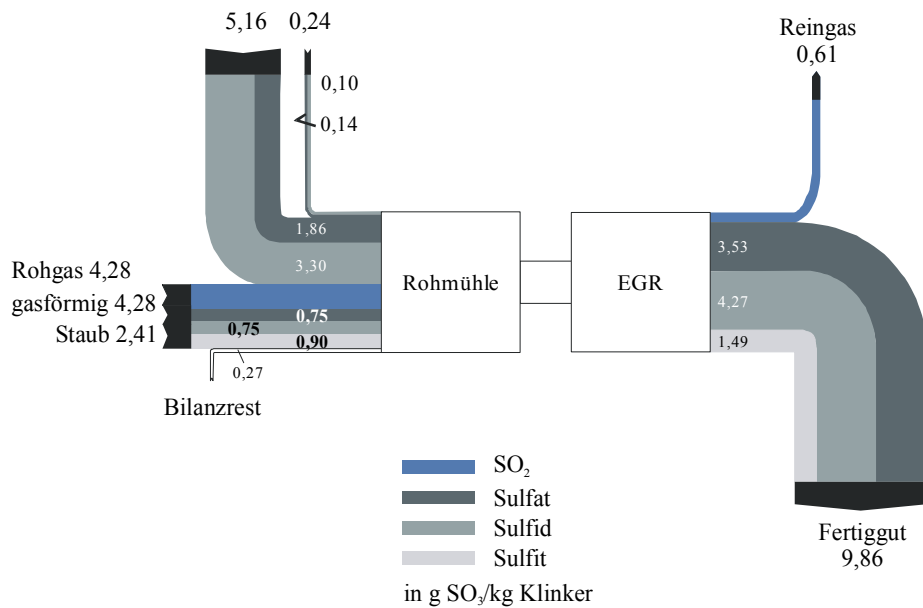


Bild 5.10: Schwefelbilanz Walzenschüsselmühle mit nachgeschalteter Gasreinigung, Anlage Z1

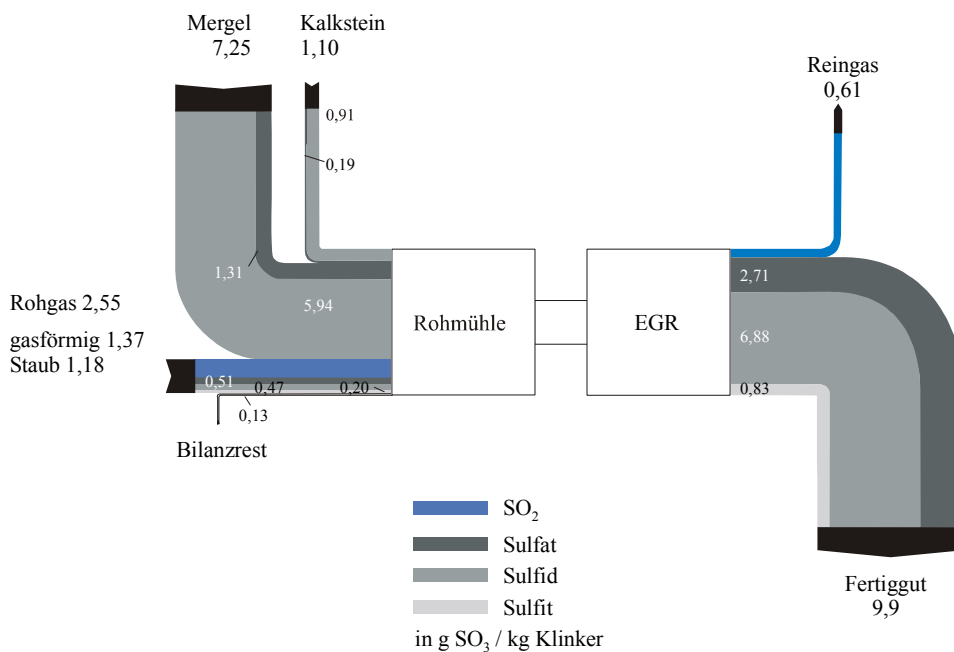


Bild 5.11: Schwefelbilanz Walzenschüsselmühle mit nachgeschalteter Gasreinigung, Anlage Z3

Aus den Bildern geht hervor, dass der Eintrag des Schwefels mit den Rohstoffen Kalkstein und Mergel in Form von Sulfid sowie zu einem geringeren Anteil auch von Sulfat erfolgt. Die Sulfitgehalte der Rohstoffe lagen im Bereich der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens von 0,03 M.-%. Mit dem Rohgasstaub wird darüber hinaus als Sulfit gebundener Schwefel in die Mühle eingetragen. In Anlage Z1 betrug der Anteil des Sulfitschwefels im Rohgasstaub ca. 9 M.-% vom Gesamtsschwefeleintrag in die Mühle. Dieser vergleichsweise hohe Anteil von Sulfitschwefel ist vermutlich auf das in dieser Anlage eingesetzte Kalkhydrat im oberen Teil des Vorwärmers zurückzuführen. Unter den gegebenen

Bedingungen entsteht neben Sulfat als Reaktions- oder Zwischenprodukt ebenfalls Sulfit. In Anlage Z3 betrug der Anteil des eingetragenen Sulfitschwefels demgegenüber lediglich 2 % des Gesamtschwefeleintrags. In dieser Anlage wird das Kalkhydrat erst nach der Mühle dem Abgasstrom aufgegeben. Es ist davon auszugehen, dass durch die Zugabe von Filterstaub Anteile von unreaktiertem Kalkhydrat im aufgegebenen Ofenmehl und somit in dem Rohgasstaub vorlagen, die unter Bildung von Sulfit reagiert haben.

Bei der Betrachtung der Ausgabenseite der Bilanz wird deutlich, dass das Sulfid erwartungsgemäß ohne Reaktion die Rohmühle passiert. Das  $\text{SO}_2$  wird zu einem Anteil von etwa 65 bis 75 % bezogen auf den  $\text{SO}_2$ -Eintrag eingebunden. Als Reaktionspartner für das über das Rohgas eingetragene  $\text{SO}_2$  kommen dabei nicht reagiertes Kalkhydrat oder Calciumcarbonat in Frage. Ein Vergleich der in die Mühle ein- bzw. aus der Mühle austretenden Schwefelmassenströme zeigt, dass im Bereich der Rohmühle und des Elektrofilters die Sulfatgehalte in den Fertiggutströmen zunehmen. So steigt der Sulfatanteil am Gesamtschwefel infolge der Reaktion der Calciumverbindungen mit dem  $\text{SO}_2$  in beiden Anlagen um einen Faktor von ca. 1,3. Gleichzeitig muss zusätzlich zu dem mit dem Rohgasstaub eingetragenen Sulfit weiteres in der Rohmühle gebildet werden. Der Sulfitgehalt nimmt in Anlage Z1 um einen Faktor von ca. 1,7, in Anlage Z3 sogar um einen Faktor von ca. 4 zu. Es ist davon auszugehen, dass hierbei wiederum eine Bildung von Sulfit als Zwischenprodukt bei der Bildung von Sulfat erfolgt. Ob zunächst eine physikalische oder chemische Bindung an den frisch gebildeten Oberflächen des Mahlguts auftritt, lässt sich anhand der Ergebnisse nicht klären.

#### 5.5.2.1 *Schwefelanreicherung in verschiedenen Kornfraktionen*

Bereits bei den Bilanzmessungen fielen gegenüber den Schwefelgehalten in den Rohmaterialien höhere Gehalte in den Ofenmehlen auf (vgl. Kap. 5.3.2). Diese sind auf den Eintrag von Schwefelverbindungen über den Rohgasstaub in das Mahlgut sowie die Einbindungsvorgänge in der Mühle zurückzuführen. Die Untersuchung von Rohmehlproben sollte darüber Aufschluss geben, inwiefern diese Aufkonzentrationen partikelgrößenabhängig sind und somit ein Einfluss auf den äußeren Staubkreislauf ausgeübt wird. Die Untersuchung verschiedener Kornfraktionen des Mahlguts wurde an Rohmehlproben von Werk Z3 durchgeführt. In diesem Werk werden zur Rohmahlung zwei verschiedene Mühlentypen (Walzenschüsselmühle, Kugelmühle) eingesetzt. Von den Proben der Rohmehle wurden grobe und feine Kornfraktionen getrennt analysiert. Die untersuchten Fraktionen wurden dazu durch Sichten auf max. 10  $\mu\text{m}$  (Feingut) und min. 63  $\mu\text{m}$  (gröberes Gut) durch Sieben getrennt.

Bild 5.12 zeigt die Gehalte an Gesamtschwefel und der einzelnen Schwefelverbindungen in den untersuchten Fertiggutfraktionen der Kugelmühle (links) sowie der Walzenschüsselmühle (rechts). In beiden Rohmehlen wurden im Feingut erhöhte Konzentrationen an Gesamtschwefel im Vergleich zum Grobgut festgestellt. Dabei war die Aufkonzentration in den Feinfraktionen der Walzenschüsselmühle stärker als in der Kugelmühle ausgeprägt. Die Analyse der Schwefelspezies ergab, dass die erhöhten

Gehalte an Schwefel insbesondere auf höhere Anteile von Sulfatschwefel zurückzuführen sind. In der Walzenschüsselmühle war darüber hinaus eine leichte Aufkonzentration des Sulfidschwefels festzustellen. Die Gehalte an Sulfit bewegen sich in allen Fertigtutfractionen im Bereich der Nachweisgrenze.

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits bei der Mahlung der Rohmaterialien eine Aufkonzentration von Schwefelverbindungen in den feinen Fraktionen des Mahlguts stattfindet. Geht man davon aus, dass die Absorption des  $\text{SO}_2$  abhängig vom Oberflächenangebot des Mahlguts ist, kann eine spezifisch höhere  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch die Feinfraktionen erfolgen. Möglicherweise spielt zudem die Mahlbarkeit der sulfidhaltigen Bestandteile der Rohmaterialien eine Rolle, so dass diese gegenüber anderen Bestandteilen feiner aufgemahlen werden können. Die unterschiedliche Höhe der Aufkonzentrationen des Sulfids im Feingut der unterschiedlichen Mühlentypen zeigt, dass zudem offenbar auch die Art der Mahltechnik Einfluss nimmt. Bei der Aufgabe des Mehls in den Vorwärmer findet in den oberen Zyklonstufen eine gewisse Separierung der Fein- und Grobanteile des Ofenmehls statt. Infolge der mechanischen Trennung des Mehls wird dabei ein erhöhter Anteil an Feingut mit dem Rohgas aus dem Vorwärmer ausgetragen. Die Einbindung von  $\text{SO}_2$  in der Rohmühle (vgl. Kap. 5.5.2) im Zusammenhang mit der Aufkonzentration der Schwefelverbindungen in der Feinfraktion des Mahlguts liefert daher eine Erklärung für die in den Bilanzmessungen (Kap. 5.3.2) festgestellten Anreicherungen des Schwefels im äußeren Kreislauf.

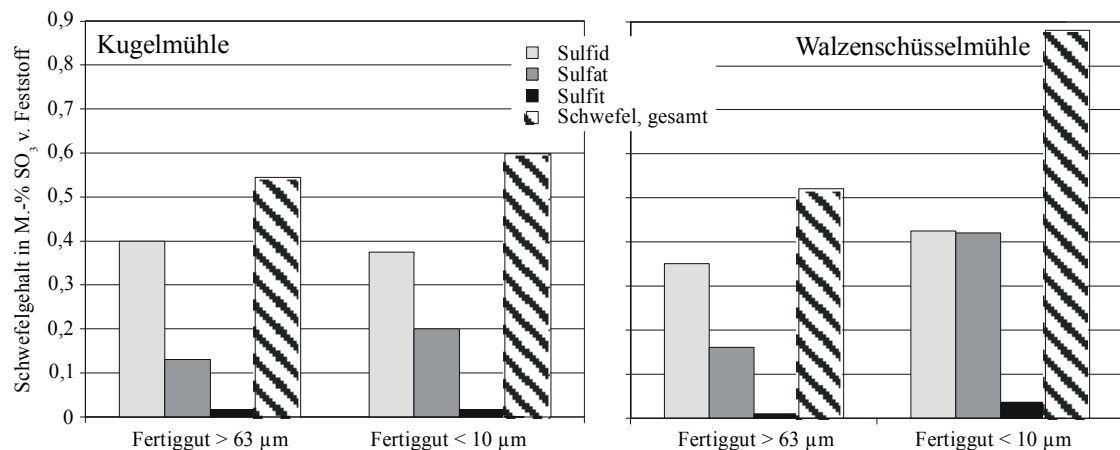


Bild 5.12 Bindungsformen des Schwefels im Mühlenfertigtut

### 5.5.3 Kohlemahlanlage

In den Werken Z1 und Z4 wurden Untersuchungen zur  $\text{SO}_2$ -Einbindung in Kohlemahlanlagen durchgeführt. In beiden Werken wird zur Mahltrocknung der Kohle Ofenabgas verwendet, das hinter dem Zyklonvorwärmer dem Hauptabgasstrom entnommen wird (Bild 5.13). Ziel dieser Versuche war zu ermitteln, inwieweit es bei dieser Art der Abgasverwertung zu einer Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch die frisch ermahlene Kohle kommt. Als Eingangsgrößen gehen in die Bilanz der Kohlemahlanlage die Rohkohle, das Rohgas sowie der Rohgasstaub ein. Ausgangsgrößen sind die Staubkohle und das Mühlenabgas.



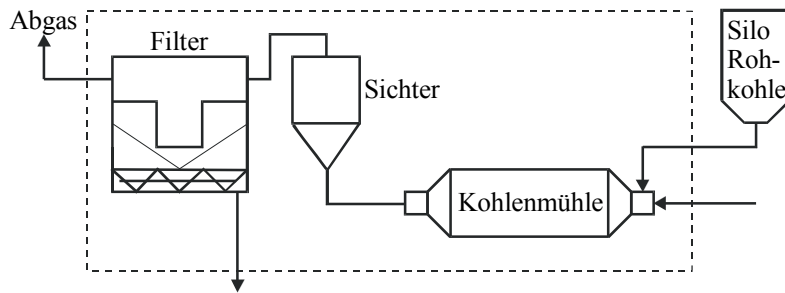


Bild 5.13: Fließbild einer Kohlemahlanlage mit Bilanzgrenze

In Tafel 5.11 sind die Bilanzen der Kohlemahlanlagen dargestellt. Der Schwefeleintrag in die Mühlen erfolgt zu über 90 % mit der Rohkohle. Der restliche Anteil erfolgt mit dem zur Trocknung verwendeten Rohgas. Die Einbindungsraten durch die Kohle lagen bei den Messungen in Werk Z1 bei ca. 80 %. In Werk Z4 wurden Einbindungsraten zwischen 30 und 65 % ermittelt. Die relativ großen Bilanzfehlbeträge von ca. 18 – 31 % resultieren aus Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Massenströme für die Rohkohle über Bandwaagen. Die Ergebnisse zeigen trotz dieser Bilanzfehlbeträge, dass bei der Verwertung des Rohgases zur Mahltrocknung der Kohle ein hohes Potential zur  $\text{SO}_2$ -Minderung besteht. Obwohl die innere Oberfläche von Kohle, z. B. verglichen mit Aktivkoks, sehr gering ist, dürften die durch die Mahlung erzeugten frischen Oberflächen in Verbindung mit der Wasserdampfatmosphäre zu diesem Effekt beitragen. Die Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die Annahme, dass Kohle als Adsorptionsmittel für  $\text{SO}_2$  wirkt. Bei der Aufgabe der Staubkohle in den Ofen erfolgt eine Rückführung des Schwefels in den Prozess. Es kommt dadurch zu einer Erhöhung des inneren Schwefelkreislaufs.

Tafel 5.11: Bilanzen der Kohlemühlen

	Werk Z1		Werk Z4	
	Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2
Einnahmen in kg $\text{SO}_3/\text{h}$				
Rohkohle	325	259	506	615
Trockengas	35	23	18	11
Summe	360	282	524	626
Ausgaben in kg $\text{SO}_3/\text{h}$				
Staubkohle	423	338	704	910
Mühlenabgas	13	16	3	2
Summe	436	354	707	912
Fehlbetrag [%]	17,5	20,2	25,8	31,4

#### 5.5.4 Hüttensandtrocknung

In Werk Z4 wurden Untersuchungen zu der  $\text{SO}_2$ -Einbindung in der Hüttensandtrocknung durchgeführt. Die Trocknung des Hüttensandes erfolgt, wie auch der Betrieb der Roh- und Kohlemahlung, in der Regel unter der Verwendung von Ofenabgas. Anhand von Bilanzierungen wurde untersucht, inwieweit eine Hüttensandtrocknungsanlage einen Beitrag zur Minderung der Gesamt- $\text{SO}_2$ -Emission einer Ofenanlage leistet. Bild 5.14 zeigt das Verfahrensfliessbild der Hüttensandtrocknung. In die Bilanz

der Hüttensandtrocknung gehen als Eingangsgrößen der feuchte Hüttensand und das Rohgas ein. Der Rohgasstaub wurde wegen der dem Trockner vorgeschalteten Entstaubung vernachlässigt. Ausgangsgrößen der Bilanz sind der trockene Hüttensand sowie das Abgas des Trockners.

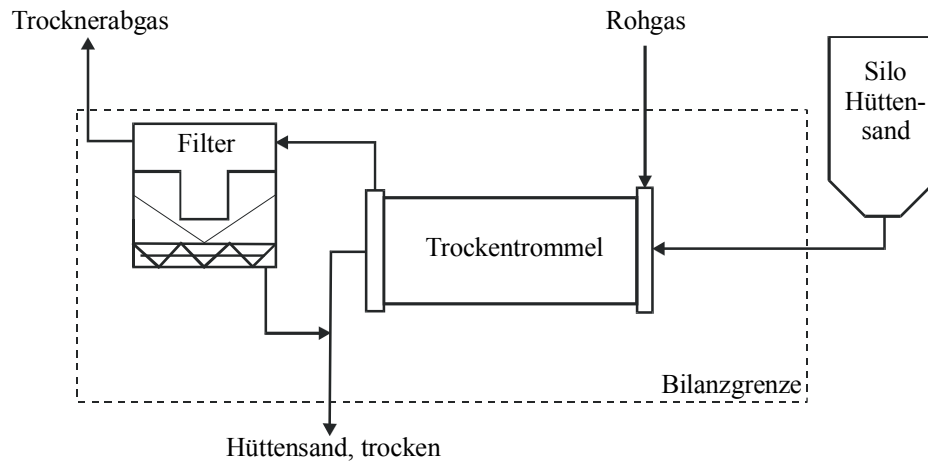


Bild 5.14: Fließbild einer Hüttensandtrocknung mit Bilanzgrenze

Die Bilanzierungen der Hüttensandtrocknung sind in Tafel 5.12 zusammengestellt. Der Schwefeleintrag in die Trocknungsanlage erfolgt demnach zu über 90 % mit dem zu trocknenden Hüttensand. Der Eintrag von  $\text{SO}_2$  mit dem Rohgas ist bezüglich der Bilanz von untergeordneter Bedeutung. Die Bilanzierung zeigt, dass die Höhe der  $\text{SO}_2$ -Einbindung jeweils niedriger als die ermittelten Bilanzfehlbeträge von -4 bis -5 % ist. Die Minderung der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Trocknungsgas durch den Hüttensand wurde jedoch durch die Analysen der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen in den Gasströmen sicher nachgewiesen. Die ermittelten Einbindungsraten lagen bei den Versuchen zwischen ca. 30 und 60 %.

Tafel 5.12: Bilanzierung der Hüttensandtrocknung

	Werk Z4	
	Messung 1	Messung 2
	kg $\text{SO}_3$ /h	
	Einnahmen	
Hüttensand, roh	1462	1187
Trockengas *)	45	17
Summe	1508	1204
	Ausgaben	
Hüttensand, trocken	1421	1136
Trocknerabgas *)	26	8
Summe	1447	1144
Fehlbetrag [%]	- 4,0	- 5,0

\*) Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen

Bild 5.15 zeigt die  $\text{SO}_2$ -Einbindungsrate in Abhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Trockengasstrom vor der Trocknungsanlage. Es fällt auf, dass die Einbindungsraten bei einer geringeren  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gasstrom und damit niedrigeren Einträgen an  $\text{SO}_2$  tendenziell höher als bei großen  $\text{SO}_2$ -Einträgen waren. Eine Erklärung für diesen Zusammenhang könnte ein Minderungseffekt infolge einer adsorptiven Bindung des  $\text{SO}_2$  an der Oberfläche des Hüttensands sein. Geht man davon aus, dass die Adsorptionsrate proportional zur Oberfläche des Hüttensands ist, sinkt bei konstanter Oberfläche

des Hüttensands und steigender  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gasstrom die Einbindungsrate bezogen auf die Eingangskonzentration.

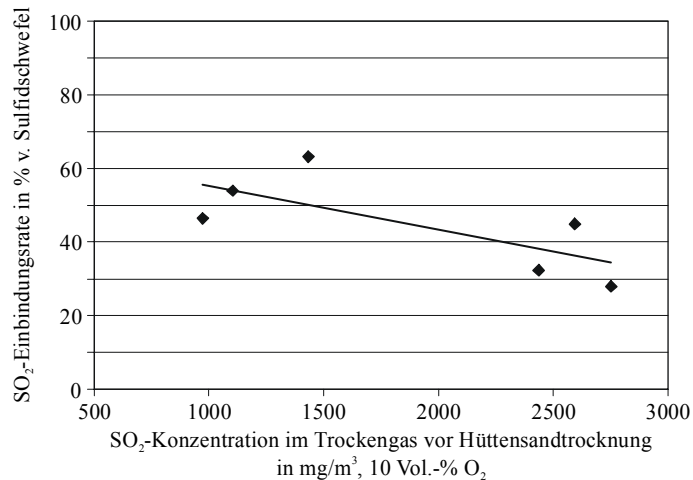


Bild 5.15:  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen vor und nach Hüttensandtrocknung

### 5.5.5 Elektrofilter

An Ofenanlage Z4 wurden Betriebsversuche mit dem Ziel durchgeführt, eine qualitative Beurteilung der Anreicherungen von Schwefelverbindungen im äußeren Kreislauf durchzuführen. Hierzu wurden im Betrieb der Anlage ohne die Rohmühle maximale Mengen an Kalkhydrat zur Minderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen in den oberen Zyklonstufen aufgegeben. Die Abscheidung der aus dem Schwefeldioxid des Vorwärmerabgases und dem Additiv gebildeten Schwefelverbindungen erfolgt größtenteils im Verdampfungskühler und im Elektrofilter. Im Elektrofilter kommt es im Betrieb ohne Rohmühle zu keiner Vermischung des Rohgasstaubes mit ermahlenem Rohmehl. Während der Versuche wurden der Verdampfungskühlerstaub, die Stäube der Kammern 1 und 2 des Elektrofilters, dessen Gesamtstaub sowie das zusammengeführte Verdampfungskühler-/Elektrofilterstaub-Gemisch beprobt und auf ihre Gehalte an Sulfat, Sulfid und Sulfit untersucht.

Die chemischen Analysen der Prozessstäube geben darüber Auskunft, ob es gegenüber dem Verbundbetrieb im Direktbetrieb zu Anreicherungen von Schwefelverbindungen im VDK- und EGR-Staub kommt. Die Analysen zeigen darüber hinaus, in welcher Bindungsform die Schwefelverbindungen vorliegen und geben Hinweise über die Vorgänge bei der Einbindung des Schwefeldioxids durch das Kalkhydrat. Die getrennte Analyse der Prozessstäube des Elektrofilters (Kammer 1 und 2) sollte zeigen, ob zur Entlastung des äußeren Kreislaufs eine gezielte Ausschleusung einzelner Kammerstäube sinnvoll sein kann.

In Bild 5.16 ist ein Vergleich der Schwefelgehalte der VDK/EGR-Staubgemische aus dem Direktbetrieb und dem Verbundbetrieb mit der Rohmühle dargestellt. Erwartungsgemäß weist der abgeschiedene Staub im Direktbetriebs einen höheren Gesamtschwefelgehalt (ca. 3 M.-%) als der Staub im Verbundbetrieb (ca. 1 M.-%) auf. Die höhere Gesamtschwefelkonzentration ist einerseits auf die höheren

Kalkhydrataufgabemengen im Direktbetrieb, die eine höhere Schwefeleinbindung bewirken, und andererseits auf die Vermischung des EGR-Staubs mit dem Rohmehl, das eine geringere Schwefelkonzentration aufweist, im Verbundbetrieb zurückzuführen. Die mit 0,5 M.-% vergleichsweise hohen Gehalte an Sulfit des Staubs im Direktbetrieb weisen auf die Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit dem Calciumhydroxid zu Calciumsulfat hin, bei der als Zwischenprodukt Sulfit entsteht. Neben einer verstärkten Bildung von Sulfat wurde auch eine erhöhte Sulfidkonzentration im Direktbetrieb festgestellt. Die Erhöhung ist vermutlich auf eine Separierung der Sulfide vom Ofenmehl in der obersten Zyklonstufe und Austrag mit dem Rohgasstaub zurückzuführen.

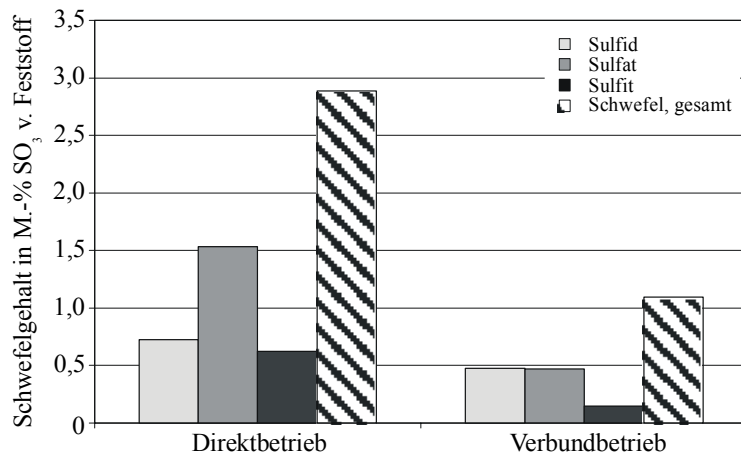


Bild 5.16: Vergleich der Bindungsformen des Schwefels im VDK/EGR-Staub-Gemisch im Verbund- und Direktbetrieb

Bild 5.17 zeigt die Gehalte an Gesamtschwefel sowie der einzelnen Schwefelverbindungen in den Prozessstäuben des Elektrofilters. Zur Zeit der Probenahme wurde die Anlage im Direktbetrieb gefahren.

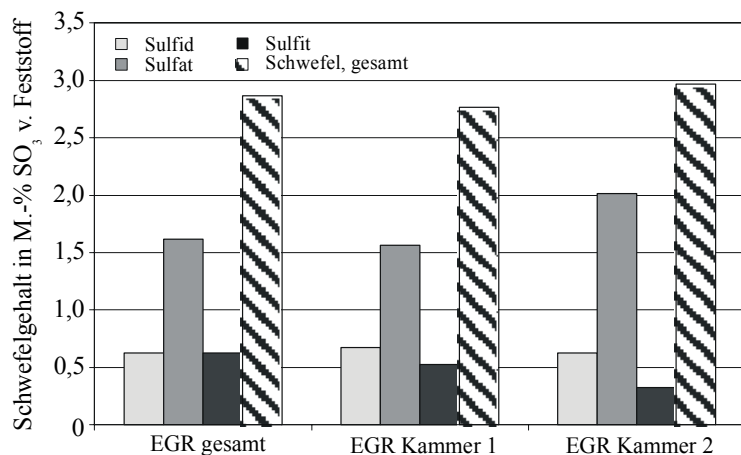


Bild 5.17 Bindungsformen des Schwefels im Elektrofilterstaub, Anlage Z4, Direktbetrieb

Dem Bild ist zu entnehmen, dass die Sulfidgehalte der einzelnen EGR-Kammerstäube etwa auf gleichem Niveau liegen. Der Sulfitschwefelgehalt in Kammer 2 weist demgegenüber einen niedrigeren Wert als der Staub in der Kammer 1 auf, während die Sulfatgehalte in den Stäuben deutlich auf eine

Aufkonzentration in Kammer 2 hinweisen. Die erhöhten Gehalte von Sulfat lassen auf erhöhte Konzentration in den feineren Fraktionen des Staubes schließen, die vorwiegend in Kammer 2 abgeschieden werden. Die verminderten Sulfitgehalte weisen auf einen weiteren Umsatz des Sulfits zum Sulfat oder aber Aufkonzentrationen von Sulfit in gröberen Partikelfractionen hin. Für die Praxis bedeuten diese Ergebnisse, dass die Unterschiede in der Zusammensetzung der Stäube zu gering sind, um durch die gezielte Ausschleusung einzelner Kammerstäube eine effektivere Entlastung des äußeren Schwefelkreislaufs zu erreichen.

#### 5.5.6 Gewebefilter

In Gewebefilteranlagen wird der zu reinigende Gasstrom durch feinmaschige Filtertücher gezogen und somit der Staub an dem Gewebe abgeschieden. Um einen erhöhten Druckverlust zu vermeiden, wird das Filtermaterial periodisch von der sich bildenden Staubschicht abgereinigt. Bei den in Gewebefiltern üblichen niedrigen Temperaturen bei gleichzeitig hohen Abgasfeuchten bestehen theoretisch gute Bedingungen, im Gasstrom vorliegendes  $\text{SO}_2$  in dem Gewebefilterstaub einzubinden. Um herauszufinden, ob eine Einbindung von  $\text{SO}_2$  in Anlagen diesen Filtertyps stattfindet, wurden während unterschiedlicher Betriebseinstellungen der Anlage Z6 (Direktbetrieb (DB), Verbundbetrieb (VB), Kalkhydrataufgabemenge im Wärmetauscher (WT)) jeweils zwei bis drei nasschemische Gasanalysen an den Messstellen vor und nach dem Gewebefilter durchgeführt. Die Untersuchungen wurden an einem Hauptabgasfilter sowie einem Bypassgasfilter durchgeführt.

Im Verbundbetrieb der Anlage mit der Rohmühle wird im Hauptfilter das Rohmehl und der Staub des von dem zur Trocknung in die Mühle geleiteten Rohgases abgeschieden. Die Temperatur des Gases nach dem Filter lag in den Versuchszeiträumen bei ca. 85 °C. Der Sauerstoffgehalt im Gas nach dem Filter betrug ca. 11 Vol.-% und die Gasfeuchte ca. 12,5 Vol.-%. Im Direktbetrieb der Anlage wird im Hauptfilter nur der im Abgasstrom nach Wärmetauscher bzw. Verdampfungskühler enthaltene Staub abgeschieden. Die Gastemperatur nach dem Filter lag während der Messungen im Direktbetrieb bei ca. 140 °C. Der Sauerstoffgehalt nach dem Filter betrug ca. 12 Vol.-% und die Gasfeuchte ca. 14 Vol.-%. Die eingesetzten Kalkhydratmengen lagen im Verbundbetrieb zwischen 0 und 1,7 t/h und im Direktbetrieb bei 0,7 t/h.

Im Direktbetrieb liegen infolge der höheren Abgastemperaturen, die sich im Temperaturbereich bis 200 °C negativ auf die Einbindung von  $\text{SO}_2$  auswirken (vgl. Kap. 2.5.2) ungünstigere Einbindungsbedingungen als im Verbundbetrieb vor. Demgegenüber werden im Direktbetrieb höhere Mengen an Kalkhydrat als im Verbundbetrieb in der Rohmühle eingesetzt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingesetzte Kalkhydrat nicht vollständig umgesetzt wird. Demzufolge liegt ein höherer Kalkhydratanteil im abgeschiedenen Staub vor, der sich positiv auf die Einbindung des  $\text{SO}_2$  auswirken kann.

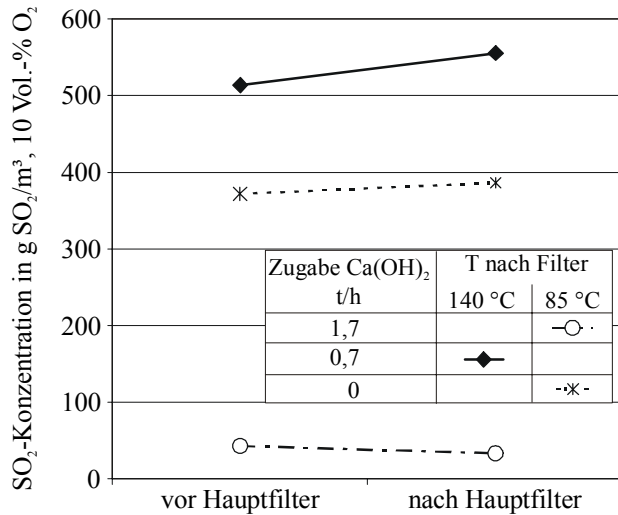


Bild 5.18: Mittelwerte der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasstrom vor und nach Hauptfilter bei verschiedenen Betriebseinstellungen; Ofenanlage Z6

Bild 5.18 zeigt die während der Messungen aufgenommenen Konzentrationen von SO<sub>2</sub> vor und nach dem Hauptfilter. Die dem Bild zu Grunde liegenden Daten sind dem Anhang, Tafel A 7, zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Werte fällt zunächst auf, dass nach dem Filter z. T. geringfügig höhere Konzentrationen als vor dem Filter gemessen wurden. Dies ist auf Schwankungen der Gaskonzentrationen sowie die üblichen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von SO<sub>2</sub> in staubbeladenen Gasströmen zurückzuführen. Die Höhe der SO<sub>2</sub>-Niveaus nach dem Filter ist hinsichtlich der eingedüsten Kalkhydratmenge plausibel. Ohne den Einsatz von Kalkhydrat lag die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Verbundbetrieb vor dem Filter bei ca. 400 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Bei dem Einsatz hoher Mengen an Kalkhydrat wird eine SO<sub>2</sub>-Konzentration von ca. 40 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> erreicht. Im Direktbetrieb, also ohne eine SO<sub>2</sub>-Einbindung in der Rohmühle, liegt die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom wesentlich höher. Für eine Reduzierung der SO<sub>2</sub>-Konzentration auf ca. 500 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> wurde eine Kalkhydratmenge von 0,7 t/h benötigt.

Eine SO<sub>2</sub>-Minderung im Ofenabgasfilter konnte unter den gegebenen Betriebseinstellungen nicht festgestellt werden. Eine Einbindung erheblicher Mengen von SO<sub>2</sub> hätte ferner im Gewebefilterstaub höhere Sulfat- bzw. Sulfatgehalte als im Rohgasstaub zur Folge. Tafel 5.13 zeigt einen Vergleich der Schwefelgehalte der Rohgas- und Filterstaubproben, die bei Messungen im Direktbetrieb genommen wurden. Es wird deutlich, dass der Sulfid- und Sulfatgehalt des Gewebefilterstaubs dem des Rohgasstaubs entspricht. Eine Zunahme der Konzentration im Filterstaub wurde lediglich für Sulfitschwefel festgestellt. Dies weist wiederum auf eine Bildung von Sulfit als Zwischenprodukt bei der Einbindung von SO<sub>2</sub> durch Calciumhydroxid hin. Bei der Bewertung der Ergebnisse müssen jedoch mögliche Fehler durch eine nicht repräsentative Probenahme sowie die Analysengenauigkeit berücksichtigt werden. Eine geringfügige Einbindung von SO<sub>2</sub> im Gewebefilter, auf die die Analysen des Sulfitschwefels hinweisen, ist demnach nicht auszuschließen.

Tafel 5.13: Schwefelgehalte von Rohgas- und Gewebefilterstaub

Schwefelverbindung		Rohgasstaub	Gewebefilterstaub
Sulfid	M.-% SO <sub>3</sub>	0,60	0,58
Sulfat		0,76	0,73
Sulfit		0,15	0,41
Gesamt		1,51	1,72

Im Bypassfilter wird der am Ofeneinlauf abgezogene und mit Kühlluft versetzte Gasstrom abgereinigt. Vor Eintritt in das Filter wird der Gasstrom in einem Verdampfungskühler entsprechend konditioniert. Die in die Mischkammer der Bypassanlage eingedüste Menge Kalkhydrat wird geregelt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass im abgeschiedenen Staub neben teilentsäuertem CaCO<sub>3</sub> unreaktiertes Kalkhydrat vorliegt, das die Einbindung von SO<sub>2</sub> begünstigen kann. Demgegenüber liegen durch die höheren Temperaturen um 200 °C sowie die geringeren Gasfeuchten im Vergleich zum Hauptfilter ungünstigere Bedingungen für eine Einbindung von SO<sub>2</sub> vor. Die Betriebstemperaturen des Filters wurden während der Messungen zwischen ca. 160 °C und 220 °C variiert. Die Kalkhydrataufgabemengen in die Bypassmischkammer betrugen zwischen 0 und 0,29 t/h. Die Gasfeuchten lagen zwischen ca. 5,5 und 8,5 Vol.-%.

Bild 5.19 zeigt die während der Messungen aufgenommenen Konzentrationen von SO<sub>2</sub> vor und nach Bypassfilter. Die dem Bild zu Grunde liegenden Daten sind dem Anhang, Tafel A 8, zu entnehmen. Aus dem Bild geht hervor, dass das Konzentrationsniveau von SO<sub>2</sub> im Bypassstrang dieser Anlage während der Messungen sehr hoch lag. Die SO<sub>2</sub>-Gehalte vor Bypassmischkammer lagen während der Untersuchungen zwischen ca. 5,5 g SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub> mit einer Aufgabe von Kalkhydrat in die Mischkammer und ca. 12,0 g SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>, 10 Vol.-% O<sub>2</sub> ohne Kalkhydrataufgabe.

Aus den Daten lassen sich unabhängig von der eingedüsten Kalkhydratmenge sowie der jeweiligen Filtertemperatur SO<sub>2</sub>-Einbindungsraten von bis zu 5,5 % ableiten. Aufgrund der Schwankungen in den SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bypassgas sowie der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von SO<sub>2</sub> in staubbeladenen Gasströmen, ist die Belastbarkeit der Ergebnisse jedoch zu relativieren.

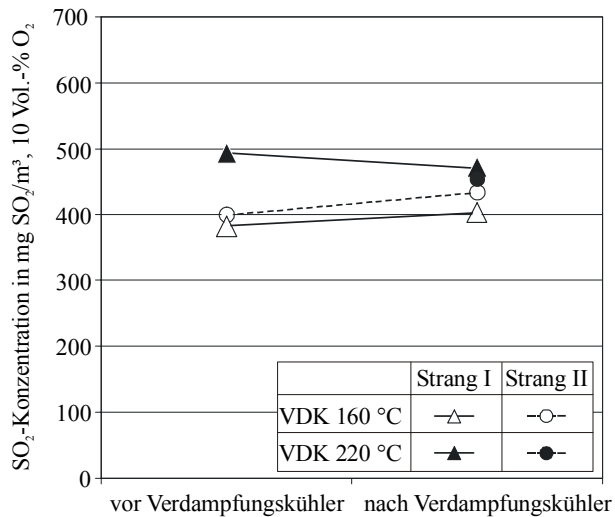


Bild 5.19: Mittelwerte der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasstrom vor und nach Bypassgewebefilter bei verschiedenen Betriebseinstellungen; Ofenanlage Z6

Unter den eingestellten Bedingungen nahmen weder die eingedüste Kalkhydratmenge noch die Filtertemperatur Einfluss. Wie die Einzelmesswerte zeigen, unterliegen jedoch sowohl die Gas- als auch die Feststoffströme hinsichtlich ihrer Gehalte an SO<sub>2</sub> erheblichen Schwankungen. Auf Basis der vorliegenden Messergebnisse kann daher von keiner nennenswerten Einbindung von SO<sub>2</sub> in den Gewebefiltern ausgegangen werden. Für eine gesicherte Aussage sind jedoch detailliertere Untersuchungen notwendig als sie im Rahmen dieser Arbeit möglich waren.

## 5.6 Zusammenfassung der Betriebs Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen der Ofenanlagen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Im Bereich des Ofens und des Vorwärmers (innerer Schwefelkreislauf) sowie zwischen Vorwärmer und Abgasreinigung (äußerer Schwefelkreislauf) kommt es zu Anreicherungen von Schwefelverbindungen. Durch den Einsatz des Trockenadditivverfahrens wird die Kreislauftsituation verändert. In Werken, in denen kein guter Schwefelaustrag über den Klinker bzw. Bypass gewährleistet werden kann, ist davon auszugehen, dass sich der innere Schwefelkreislauf erhöht.
2. Die Einbindung von SO<sub>2</sub> aus dem Ofengas erfolgt in den unteren Bereichen des Vorwärmers nahezu vollständig. In diesem Bereich liegen mit Temperaturen oberhalb von 800 °C und entsprechendem Sauerstoffangebot optimale Voraussetzungen für eine Einbindung des SO<sub>2</sub> durch entsäuertes CaCO<sub>3</sub> (CaO) vor.
3. Die Freisetzungsraten von SO<sub>2</sub> an den untersuchten Zyklonvorwärmanlagen lagen im Bereich zwischen ca. 20 und 60 % der maximal vom Sulfid des eingesetzten Ofenmehls freisetzbaren SO<sub>2</sub>-Menge. In den untersuchten Anlagen mit Rostvorwärmer lag die Freisetzungsraten bei ca. 5 - 12 %.



4. Die direkte Einbindung von  $\text{SO}_2$  in den oberen Zyklonstufen sowie in den Granalien von Anlagen mit Rostvorwärmer erfolgt überwiegend als Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), in geringen Mengen auch als Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).
5. Analog zu den Laborversuchen wurde festgestellt, dass die Temperatur bei Aufgabe des Ofenmehls einen erheblichen Einfluss auf die Einbindung von  $\text{SO}_2$  nimmt. Hohe Temperaturen in den oberen Zyklonstufen von Zyklonvorwärmanlagen begünstigen somit die direkte Wiedereinbindung von  $\text{SO}_2$  aus leichtflüchtigen Schwefelverbindungen.
6. In Anlagen mit Rostvorwärmer nimmt der Sauerstoffgehalt bei geringen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Ofeneinlaufgas einen erheblichen Einfluss auf die Wiedereinbindung von  $\text{SO}_2$  in diesem Bereich. So kommt es unter nahezu stöchiometrischen Brennbedingungen zu einer verringerten  $\text{SO}_2$ -Einbindung. Ein Beitrag von  $\text{SO}_2$  aus dem inneren Schwefelkreislauf zur  $\text{SO}_2$ -Emission wurde im Rahmen der Messungen nicht festgestellt.
7. Im Verdampfungskühler wurde bei Betriebstemperaturen von 150 – 200 °C keine Einbindung von  $\text{SO}_2$  festgestellt.
8. Bei einer Verwertung des Vorwärmerabgases zur Mahltrocknung von Zementrohstoffen und Kohle sowie zur Hüttensandtrocknung kommt es zur Einbindung von  $\text{SO}_2$ . Die Einbindungsraten lagen in den untersuchten Rohmühlen bei 55 bis 67 %. Die Einbindung erfolgt dabei unter der Bildung von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Die Untersuchung der Kornfraktionen des Rohmehls der Walzenschüsselmühle ergab deutliche Aufkonzentrationen von Schwefelverbindungen im Feinkornanteil. Die Einbindungsraten in den Kohlemahlanlagen lagen zwischen 30 und 80 %. In der Hüttensandtrocknung wurden zwischen 30 und 60 % des  $\text{SO}_2$  eingebunden.
9. Die EGR-Stäube wiesen im Direktbetrieb der Ofenanlage gegenüber dem Verbundbetrieb erhöhte Gesamtschwefelgehalte auf. Hierbei wurden neben Sulfat auch erhöhte Gehalte an Sulfit und Sulfid bestimmt. Für die Praxis zeigen die Ergebnisse, dass über eine Ausschleusung des Filterstaubs im Direktbetrieb eine Entlastung des äußeren Schwefelkreislaufs erreicht werden kann, die Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Kammern sind jedoch zu gering, um eine gezielte Ausschleusung vorzunehmen.
10. In Gewebefilteranlagen wurde ausschließlich bei hohen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen und dem Einsatz von Kalkhydrat im Abgasstrom eine  $\text{SO}_2$ -Einbindung festgestellt. Eine Temperaturvariation im Bereich 150 – 200 °C ergab keinen signifikanten Einfluss auf eine mögliche Einbindung.

## 6 Diskussion der Untersuchungsergebnisse

### 6.1 Stoffliche Einflussgrößen auf die $\text{SO}_2$ -Freisetzung

Die Betriebsversuche haben gezeigt, dass die Emissionen von  $\text{SO}_2$  bei Drehofenanlagen der Zementindustrie überwiegend auf anorganische, leichtflüchtige Schwefelverbindungen, wie Pyrit oder Markasit in den Rohmaterialien zurückzuführen sind. Diese werden in den oberen Zyklonstufen des Vorwärmers oxidiert, wodurch  $\text{SO}_2$  freigesetzt wird. Gleichzeitig kommt es durch das Ofenmehl in diesem Bereich zu einer Wiedereinbindung von  $\text{SO}_2$ . Die Freisetzungsraten der untersuchten Zyklonvorwärmanlagen lagen im Bereich zwischen ca. 20 und 60 % der maximal vom Sulfidgehalt des eingesetzten Ofenmehls freisetzbaren  $\text{SO}_2$ -Menge. In den untersuchten Anlagen mit Rostvorwärmer lag die Freisetzungsraten bei ca. 5 - 12 %.

Um die für die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung bzw. -Einbindung wesentlichen Einflussgrößen zu erfassen, wurde die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Mono- und Doppelsulfiden des Eisens im Laborversuch untersucht. Unter oxidierenden Bedingungen setzen diese Sulfide zwischen 400 und 600 °C  $\text{SO}_2$  entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung frei. Die Oxidation der Sulfide verläuft nicht spontan, sondern es werden vor der Oxidation Zwischenphasen in Form von Monosulfiden, unterstöchiometrisch zusammengesetzten Monosulfiden und Sulfaten gebildet. Die Verteilung der Eisensulfide in unterschiedlichen Ofenmehlen unterscheidet sich z. T. in der Korngrößenverteilung sowie in dem Verwachsungsgrad mit den Ofenmehlbestandteilen. Ein Einfluss dieser Parameter auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus den Mehlen kann nicht ausgeschlossen werden. So wurde bei Ofenmehlen, in denen neben feindispersen Pyritkriställchen gröbere, kompakte Eisensulfidkristalle vorlagen, eine zweistufige  $\text{SO}_2$ -Freisetzung festgestellt. Zudem scheint bei Ofenmehlen, in denen die Sulfide vorwiegend im Inneren der Ofenmehlpartikel vorliegen, eine Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit den Ofenmehlbestandteilen an den Kontaktflächen bzw. bei der Diffusion des  $\text{SO}_2$  durch die Ofenmehlpartikel möglich zu sein. Bei Ofenmehlen mit dieser Beschaffenheit wurde eine geringere  $\text{SO}_2$ -Freisetzung gegenüber Ofenmehlen, in denen die Sulfide in Randbereichen und separat vorlagen, festgestellt. Auf eine Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit den Ofenmehlbestandteilen während der Diffusion deutet auch die geringe  $\text{SO}_2$ -Freisetzung aus Granalien in Rostvorwärmanlagen hin.

Des Weiteren wurde die  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch unterschiedliche Ofenmehlbestandteile und mögliche Additive untersucht. Calciumhydroxid wird als Additiv zur  $\text{SO}_2$ -Minderung in den oberen Zyklonstufen bzw. im Rohgas eingesetzt. Erwartungsgemäß findet eine Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereits ab einer Temperatur von 50 °C statt. Die Untersuchung der Ofenmehlkomponenten ergab, dass im Temperaturbereich der Entstehung von rohmaterialbedingtem  $\text{SO}_2$  unterhalb von 600 °C eine  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$  und ggf. Ammoniumverbindungen zu erwarten ist. In den Rohstoffen liegen Calcium und Magnesium vorwiegend in carbonatischer Form vor. Calcium- und Magnesiumoxid können jedoch infolge einer unvollständigen Abscheidung der Vorwärmerstufen in den

kälteren Bereich des Vorwärmers gelangen. Dabei kommt es zu einem Transport der Entsäuerungsprodukte von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  aus den heißeren Bereichen des Vorwärmers in die oberen Zyklonstufen.

Eine messbare Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit  $\text{CaCO}_3$  war in den Laborversuchen erst bei Temperaturen oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  nachzuweisen. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von [SPR 64] wonach eine Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{CaCO}_3$  bei geringeren Temperaturen erst nach Minuten bis Stunden festzustellen war. Nach diesen Untersuchungen steigt der Umsatz von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{CaCO}_3$  jedoch mit steigender Oberfläche des  $\text{CaCO}_3$ . Unter technischen Bedingungen ist das Oberflächenangebot wesentlich höher als es im Laborversuch simuliert werden konnte, da eine Durchmischung des Gasstroms mit dem Ofenmehl erfolgt. Deshalb ist nicht auszuschließen, dass es aufgrund des sehr hohen Überschusses an  $\text{CaCO}_3$  unter diesen Bedingungen auch bei kürzeren Verweilzeiten zu einer gewissen Einbindung von  $\text{SO}_2$  kommen kann.

Weiterhin zeigten  $\text{MnO}_2$  und Ammoniumverbindungen eine  $\text{SO}_2$ -einbindende Wirkung. Die Bindung von  $\text{SO}_2$  durch Ammoniumverbindungen ist nach [ROE 91] auf die Bildung von Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat zurückzuführen sein. Die Untersuchung von  $\text{MnO}_2$  und Gemischen von Ofenmehl und  $\text{MnO}_2$ -Zusätzen konnten nicht eindeutig klären, ob hierfür katalytische Effekte oder eine Bildung von  $\text{MnSO}_4$  ausschlaggebend sind. Betriebsuntersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie zeigten, dass im Abgasstrom Ammonium und  $\text{SO}_2$  nebeneinander vorliegen können. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten ist nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise ist die gute  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch das Ammoniumcarbonat auf das hohe molare Verhältnis  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  im Laborversuch zurückzuführen. Da Mangan- und Ammoniumverbindungen nur in Spuren im Ofenmehl auftreten, kann geschlossen werden, dass der Einfluss dieser Verbindungen auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung vergleichsweise gering ist.

Nach [HOH 68, HUE 86 und SPR 64] tritt durch eine Erhöhung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucks eine verbesserte Reaktion des  $\text{SO}_2$  mit Calciumverbindungen ein. In den Laborversuchen wurde demgegenüber bei keiner der untersuchten Ofenmehlkomponenten festgestellt, dass eine Erhöhung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucks in der Gasatmosphäre die  $\text{SO}_2$ -Einbindung im Temperaturbereich bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  verbessert. Erst bei höheren Temperaturen war eine verstärkte Einbindung von  $\text{SO}_2$  bei der Anwesenheit von Wasserdampf feststellbar. Ein Einfluss organischer Komponenten auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass seitens der Ofenmehlzusammensetzung nur wenig Möglichkeiten bestehen, die  $\text{SO}_2$ -Einbindung in den oberen Zyklonstufen gezielt zu verbessern. In dem relevanten Temperaturbereich bis ca.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Einbindung von  $\text{SO}_2$  nur durch bereits entsäuerte Komponenten festgestellt. Diese Komponenten können nur infolge einer schlechten Abscheidung der Zyklonstufen bzw. als Additive in diesen Anlagenbereich gelangen. Ein schlechtes Abscheideverhalten

des Vorwärmers ist jedoch aufgrund energetischer Verluste zu vermeiden. Als CaO-haltige Additive zur SO<sub>2</sub>-Minderung bieten sich Branntkalk bzw. Heißmehl an. Tastversuche in technischen Anlagen ergaben jedoch, dass mit diesen Additiven nicht die Effizienz von Kalkhydrat zu erreichen ist [VDZ 03].

## 6.2 Betriebstechnische Einflussgrößen auf die SO<sub>2</sub>-Freisetzung

Die Labor- und Betriebsversuche zeigen übereinstimmend, dass die direkte SO<sub>2</sub>-Einbindung im Temperaturbereich oberhalb von 300 °C mit steigender Aufgabetemperatur des Ofenmehls zunimmt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in den Reaktionsbedingungen zur Zeit der SO<sub>2</sub>-Freisetzung. Mit zunehmender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit des SO<sub>2</sub> mit CaCO<sub>3</sub> [SPR 64]. Nach [HAN 03] beginnt eine Oxidation der Sulfide bei technischen Verweilzeiten im Sekundenbereich bereits ab Temperaturen von ca. 350 °C. Auch in Ofenanlagen, die niedrige Rohgastemperaturen aufweisen, ist somit bereits bei Ofenmehlaufgabe von einer beginnenden Zersetzung des Sulfids auszugehen. Bei diesen Temperaturen liegen vergleichsweise schlechte Einbindungsbedingungen vor. Daher wird das in der ersten Zyklonstufe bei der Oxidation freigesetzte SO<sub>2</sub> zu einem größeren Teil mit dem Gasstrom aus dem Vorwärmer ausgetragen. Das verbliebene Sulfid wird mit dem Mehlstrom in die folgenden Zyklonstufen transportiert und dort vollständig oxidiert. In diesen Bereichen liegen aufgrund der höheren Temperaturen bessere Einbindungsbedingungen für das SO<sub>2</sub> vor. Somit wird in diesen Ofenanlagen, verglichen mit Ofenanlagen, die mit vergleichsweise hohen Vorwärmertemperaturen betrieben werden, ein geringerer Anteil des Sulfids bei gleichzeitig günstigen Einbindungsbedingungen zersetzt. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzungsrates liegt daher in Ofenanlagen, die mit geringen Temperaturen in den oberen Zyklonstufen betrieben werden, höher.

Als weitere mögliche betriebstechnische Einflussgröße wurde der Sauerstoffgehalt der Gasatmosphäre untersucht. Nach Laboruntersuchungen von [ECK 95] wird die SO<sub>2</sub>-Einbindung durch den O<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas beeinflusst. Danach besteht ein besonders großer Einfluss bei O<sub>2</sub>-Gehalten im Bereich zwischen 1 – 3 Vol.-% O<sub>2</sub>. Anhand der durchgeführten Betriebsversuche konnte diese Korrelation nicht direkt bestätigt werden, da in den meisten untersuchten Anlagen der Sauerstoffgehalt oberhalb von 3 Vol.-% lag. Dadurch ist ein geringerer Einfluss des Sauerstoffs zu erwarten. Ferner ist davon auszugehen, dass aufgrund weiterer Einflussgrößen, wie z.B. der Temperatur, in den oberen Zyklonstufen eine Überlagerung des Sauerstoffeinflusses durch andere Effekte auftritt. In Anlagen mit Rostvorwärmer wurde dieser Effekt dagegen bestätigt. Bei diesen Anlagen nimmt der Sauerstoffgehalt bei geringen O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Ofeneinlaufgas einen erheblichen Einfluss auf die Wiedereinbindung von SO<sub>2</sub>. So kommt es unter nahezu stöchiometrischen Brennbedingungen zu einer verringerten SO<sub>2</sub>-Einbindung. Ein Beitrag von SO<sub>2</sub> aus dem inneren Schwefelkreislauf zur SO<sub>2</sub>-Emission wurde nicht festgestellt. Die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus den sulfidischen Bestandteilen der Ofenmehle war unabhängig von der O<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas gering.

Nach diesen Ergebnissen begünstigen hohe Rohgastemperaturen die Einbindung von  $\text{SO}_2$  aus sulfidischen Bestandteilen des Rohmaterials. Die Rohgastemperaturen technischer Anlagen sind verfahrenstechnisch festgelegt. Üblicherweise werden Ofenanlagen der Zementindustrie mit dem Ziel einer energetischen Effizienzoptimierung unter Berücksichtigung der Produkteigenschaften betrieben. Dem steht eine Betriebsweise mit erhöhten Rohgastemperaturen entgegen. Bei der Planung oder dem Umbau von Drehofenanlagen der Zementindustrie hinsichtlich einer energetischen Effizienzoptimierung sollte eine möglicherweise schlechtere direkte Einbindung von  $\text{SO}_2$  in Betracht gezogen werden. So könnte z. B. eine Verbesserung des Wärmeaustausches und eine daraus resultierende verringerte Temperatur in den oberen Zyklonstufen einen erhöhten Aufwand für sekundäre  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen nach sich ziehen. Bei der Planung sind die Kosten für diese Maßnahmen den Einsparungen von Energiekosten daher gegenüberzustellen.

### *6.3 Potentiale zur $\text{SO}_2$ -Einbindung in nachgeschalteten Anlagenteilen*

Die Betriebsversuche an Rohmühlen ergaben, dass in diesen Anlagenteilen  $\text{SO}_2$ -Einbindungsraten zwischen ca. 55 und 70 % erreicht werden können. Die Einbindung erfolgt dabei in Form von Sulfat und in geringem Maße auch als Sulfit. Entgegen Untersuchungen von [SUE 70] nach denen die Oxidation des Sulfits sehr schnell erfolgt, waren signifikante Mengen an Sulfit im Mühlenfertiggut festzustellen. Wie die Laborversuche zeigten, dissoziiert Calciumsulfit bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter der Bildung von  $\text{SO}_2$  und trägt somit wiederum zum äußeren Schwefelkreislauf bei. Aufgrund der hohen  $\text{SO}_2$ -Einbindungsraten ist dennoch eine permanente Nutzung des Abgasstromes zur Mahltrocknung des Rohmaterials anzustreben. Die Untersuchung der Kornfraktionen von Mühlenfertiggut ergab höhere Konzentrationen der Schwefelverbindungen im Feinkornanteil. Dieser Effekt kann durch eine erhöhte Einbindung von  $\text{SO}_2$  an den feinen Fraktionen des Mahlguts, ggf. unterschiedliche Mahlbarkeiten der Rohmaterialbestandteile und Separierungseffekte erklärt werden. Die schlechtere Abscheidung der Feinkornanteile des Mehls bei dessen Aufgabe im Vorwärmer kann somit eine Schwefelanreicherung im äußeren Kreislauf verstärken.

An den untersuchten Kohlemahlanlagen wurden Einbindungsraten zwischen 30 und 80 % ermittelt. Dabei wird das  $\text{SO}_2$  an der ermahlenden Kohle adsorbiert und so dem Prozess über die Feuerung wieder zugeführt. Der mit der Kohle in den Prozess gelangende Schwefel trägt in diesem Fall zum inneren Schwefelkreislauf bei und ist damit nicht mehr emissionsrelevant. Für die Hüttensandtrocknung wurden  $\text{SO}_2$ -Einbindungsraten von 30 bis 60 % ermittelt. Es erfolgt dabei offenbar eine physikalische Bindung des  $\text{SO}_2$  an der Oberfläche des Hüttensands. Der eingebundene Schwefel wird mit dem Hüttensand aus dem Brennprozess ausgeschleust und gelangt in den Zement.

Die Untersuchung an Verdampfungskühlern bei Betriebstemperaturen zwischen 150 und 200 °C ergab, dass in diesem Anlagenteil kein Potential für eine Einbindung von  $\text{SO}_2$  besteht. Möglicherweise hängt die schlechte Einbindung insbesondere mit dem im Verdampfungskühler vorherrschenden Tem-

peraturbereich zusammen. So wurde von [HUE 86] gezeigt, dass für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei ca. 200 °C ein Einbindungsminimum besteht. Ferner liegen im Verdampfungskühler geringere Staubmengen und damit eine verringerte Anzahl an möglichen Reaktionspartnern als beispielsweise in den oberen Zyklonstufen oder der Rohmühle vor, so dass eine Einbindung von  $\text{SO}_2$  erschwert wird. Auch das Einbindungspotential in Gewebefilteranlagen scheint begrenzt zu sein. So wurde nur bei hohen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen bei gleichzeitigem Einsatz von Kalkhydrat eine geringfügige Einbindung von  $\text{SO}_2$  von maximal 5 % festgestellt.

Den Ergebnissen zufolge weisen die Roh- und Kohlemahlanlage sowie die Hüttensandtrocknung sehr hohe Potentiale für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  auf. Der Betrieb der Ofenanlage im Verbund mit diesen Anlagenteilen stellt demnach eine sehr effektive Primärmaßnahme zur  $\text{SO}_2$ -Minderung dar. Ziel für die Betriebspraxis muss daher eine optimierte Fahrweise der Ofenanlage im Verbund mit den Mahl- bzw. Trockensystemen sein. Aufgrund der lagerstättenbedingten Rohmaterialfeuchten, der jeweiligen Mühlentypen sowie der jeweiligen Mühlenkapazitäten ist eine Ausnutzung des vollen  $\text{SO}_2$ -Minderungspotentials jedoch nicht in allen Fällen möglich. Bei geringer Rohstofffeuchte kann das Rohgas auch für andere Trocknungszwecke, wie z. B. in der Kohlemühle, Hüttensandtrocknung oder einer Kalksteinmehlherstellung, verwertet werden.

#### *6.4 Einfluss von $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen auf die Kreislaufsituation*

Die verbesserte  $\text{SO}_2$ -Einbindung infolge primärer oder sekundärer Minderungsmaßnahmen hat einen höheren Eintrag von Schwefel vor allem in Form von  $\text{CaSO}_4$  in den inneren Kreislauf zur Folge. Im Ofenmehl vorliegendes  $\text{CaSO}_3$  disproportioniert im oberen Teil des Vorwärmers zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{CaSO}_4$ . Das  $\text{CaSO}_4$  passiert den Vorwärmer und wird mit dem Mehlstrom in den Drehofen transportiert. In der Sinterzone wird das  $\text{CaSO}_4$  zum überwiegenden Teil unter der Bildung von  $\text{SO}_2$  zersetzt. Im Bereich der unteren Zyklonstufen liegen ideale Einbindungsbedingungen für  $\text{SO}_2$  durch das entsäuerte  $\text{CaCO}_3$  vor. Daher wird unter üblichen Betriebsbedingungen selbst bei extrem hohen Gehalten von  $\text{SO}_2$  im Ofeneinlauf eine nahezu vollständige Einbindung des  $\text{SO}_2$  im unteren Teil des Vorwärmers erreicht. Das gebildete Sulfat wird mit dem Mehlstrom zurück in den Ofen geführt. Ohne eine Entlastung des Systems kann dies zu einem Aufbau des inneren Schwefelkreislaufs führen. Die anhand der Betriebsversuche erstellten Schwefelbilanzen ergaben, dass in Werken, in denen sekundäre Verfahren zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingesetzt werden, im inneren Schwefelkreislauf zumindest temporär Schwefelanreicherungen um 10 % bezogen auf die Schwefeleinträge entstehen können. In Verbindung mit Chlor- und Alkalikreisläufen können daraus verstärkte Ansatzbildung und damit verbunden Betriebsprobleme resultieren. Um diesen Problemen entgegenzuwirken, muss eine verbesserte Ausschleusung des Schwefels über den Klinker oder über das Bypasssystem erfolgen.

Ein ausreichender Schwefelaustrag über die Gasbypassanlage ist technisch nicht leicht zu realisieren. Vorhandene Bypassanlagen sind im allgemeinen auf die Ausschleusung von gasförmigen Chlorver-

bindungen ausgelegt. Die Abzugsstelle für den Bypass liegt daher an einem möglichst heißen und staubarmen Bereich des Steigschachtes. Die vorliegenden Schwefelverbindungen sind bei den in diesem Bereich vorherrschenden Temperaturen jedoch vorwiegend partikelgebunden. Dementsprechend sind die Ausschleusungsraten für Schwefel gering. Eine Alternative zum Heißgasbypass stellt die Installation eines sogenannten Heißmehlbypasses dar. Bei diesem Verfahren wird an Schwefel aufkonzentriertes Heißmehl aus den unteren Mehlleitungen ausgeschleust. Eine Entlastung des äußeren Schwefelkreislaufs ist durch die Ausschleusung von Filterstaub im Direktbetrieb der Ofenanlage möglich. Hierdurch wird der Eintrag von Schwefel in den inneren Kreislauf vermindert. Die Effizienz der genannten Verfahren ist gering. In Ofenanlagen mit weniger stark ausgeprägten Schwefelkreisläufen kann hierdurch jedoch eine ausreichende Entlastung erreicht werden.

Ein erhöhter Schwefelaustrag über den Klinker erfordert eine Optimierung des Rohmaterials. Das im Drehofen gebildete  $\text{SO}_2$  reagiert bevorzugt in Gegenwart von Sauerstoff mit Alkalioxiden zu schwer dissoziierbarem Alkalisulfat, das den Ofen mit dem Klinker verlässt. Ein erhöhter Schwefeleintrag muss daher durch eine Anpassung des Alkaligehaltes im Rohmaterial ausgeglichen werden. Maß hierfür ist der Sulfatisierungsgrad der Alkalien. In bezug auf die Produkteigenschaften muss hierbei jedoch der Gesamtalkaligehalt im Klinker berücksichtigt werden. Ferner müssen die Brennbedingungen so angepasst werden, dass ein gleichmäßiger Austrag der Schwefelverbindungen ermöglicht wird. Hierzu ist neben einem gleichmäßigen Brennbetrieb eine sorgfältige Einstellung des Hauptbrenners erforderlich.

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Betriebs- und Laborversuche durchgeführt, in denen den stofflichen und betriebstechnischen Parametern, die auf die Einbindung von  $\text{SO}_2$  im äußeren Kreislauf von Drehofenanlagen Einfluss nehmen, nachgegangen wurde. Ziel war es, die Einbindungspotentiale in einzelnen Anlagenteilen und die für die  $\text{SO}_2$ -Einbindung in Frage kommenden Reaktionen zu erfassen. Darüber hinaus waren die Auswirkungen primärer und sekundärer  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen auf die Kreislagsituation zu beurteilen.

Die Emissionen von  $\text{SO}_2$  bei Drehofenanlagen der Zementindustrie sind überwiegend auf anorganische, leichtflüchtige Schwefelverbindungen, wie Pyrit oder Markasit in den Rohmaterialien zurückzuführen. Gleichzeitig kommt es durch das Ofenmehl in diesem Bereich zu einer Wiedereinbindung von  $\text{SO}_2$ . Die *Laborversuche* ergaben, dass die sulfidischen Bestandteile des Ofenmehls bei Temperaturen von 400 bis 600°C unter der Bildung von  $\text{SO}_2$  oxidiert werden. Die Oxidation erfolgt dabei unter der Bildung von unterstöchiometrischen sulfidischen Zwischenphasen oder Sulfaten. Eine direkte Wiedereinbindung des bei der Oxidation freigesetzten  $\text{SO}_2$  durch das Ofenmehl wird u. a. durch die Art der Verwachsung der Sulfide mit den Ofenmehlpartikeln beeinflusst. So kommt es offenbar in Ofenmehlen, die poröse Ofenmehlpartikel mit einer feinen Verteilung der Sulfide aufweisen, zu einer verbesserten Einbindung im Inneren der Partikel. In dem für eine direkte Wiedereinbindung des  $\text{SO}_2$  relevanten Temperaturbereich können einzelne Verbindungen wie Calcium- und Magnesiumoxid sowie Calciumhydroxid  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Sulfaten einbinden. In der betrieblichen Praxis hat sich demgegenüber nur Calciumhydroxid als  $\text{SO}_2$ -minderndes Additiv bewährt. Ferner binden auch Manganoxid und Ammoniumverbindungen  $\text{SO}_2$  ein. Ob die  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch Manganoxid über die Bildung von Sulfaten erfolgt oder sie auf eine katalytische Wirkung des  $\text{MnO}_2$  zurückzuführen ist, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht geklärt werden. Die Wechselwirkung von  $\text{SO}_2$  mit Ammoniumverbindungen ist nicht abschließend geklärt. Einflüsse organischer Komponenten im Ofenmehl auf die  $\text{SO}_2$ -Freisetzung wurden nicht festgestellt.

Die Einbindungsreaktionen werden durch den  $\text{SO}_2$ -Partialdruck und die Gasfeuchte bis zu Temperaturen von 600 °C nur geringfügig beeinflusst. Demgegenüber scheint die Temperatur im Bereich der oberen Zyklonstufen eine wesentliche betriebstechnische Einflussgröße auf die Wiedereinbindung des  $\text{SO}_2$  zu sein. Die Labor- und Betriebsversuchen haben gezeigt, dass eine steigende Rohgastemperatur die direkte  $\text{SO}_2$ -Einbindung durch die Ofenmehlbestandteile verbessert. Die Rohgastemperaturen von Drehofenanlagen sind allerdings verfahrenstechnisch festgelegt und somit nur in engen Grenzen zu variieren. Ferner widerspricht der Anlagenbetrieb bei hohen Rohgastemperaturen einer energetisch günstigen Ofenfahrweise.

Die *Betriebsversuche* ergaben, dass in der Roh- und Kohlemahlanlage sowie der Hüttensandtrocknung hohe Potentiale für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  bestehen. Der Betrieb der Ofenanlage im Verbund mit



diesen Anlagenteilen stellt daher eine sehr effektive Primärmaßnahme zur  $\text{SO}_2$ -Minderung dar. Ziel für die Betriebspraxis sollte daher eine optimierte Fahrweise der Ofenanlage im Verbund mit den Mahl- bzw. Trocknungssystemen sein. Die Einbindung von  $\text{SO}_2$  im äußeren Kreislauf erfolgt in der Rohmühle zumindest teilweise unter der Bildung von Calciumsulfit als Zwischenstufe bei der Bildung von Calciumsulfat. Das Calciumsulfit wird – entgegen früheren Untersuchungen – nicht vollständig, sondern nur teilweise weiter zu Sulfat oxidiert. Verbleibendes Sulfit nimmt am äußeren Schwefelkreislauf teil. Die Untersuchung der Kornfraktionen von Mühlenfertiggut ergab Aufkonzentrationen der Schwefelverbindungen im Feinkornanteil. Die schlechtere Abscheidung der Feinkornanteile des Mehls bei dessen Aufgabe im Vorwärmer kann somit eine Schwefelanreicherung im äußeren Kreislauf verstärken. Die Einbindung von  $\text{SO}_2$  in der Kohlemahlanlage erfolgt adsorptiv. Der gebundene Schwefel gelangt mit der Kohle in den Ofen und trägt somit zum inneren Schwefelkreislauf bei. Lediglich der in der Hüttensandtrocknung gebundene Schwefel wird aus dem Prozess ausgeschleust.

Die Bilanzierung verschiedener Ofenanlagen ergab, dass es insbesondere in Anlagen, in denen das Trockenadditivverfahren als sekundäre  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahme eingesetzt wird, zu einer Erhöhung der Schwefelkreisläufe kommen kann. Das an das Additiv gebundene  $\text{SO}_2$  wird mit dem Rohgasstaub in die Rohmühle transportiert und gelangt von dort in das Ofenmehlsilo. Mit dem Ofenmehl wird es überwiegend in Form von Sulfaten in den inneren Kreislauf eingetragen. Bei einer Optimierung primärer  $\text{SO}_2$ -Minderungsverfahren ist mit dem gleichen Einfluss auf die Kreislauftsituation zu rechnen. Um damit verbundenen Betriebsproblemen entgegenzuwirken, muss eine verbesserte Ausschleusung des Schwefels aus dem Prozess, z. B. über den Klinker oder Bypasssysteme, erreicht werden.

## 8 Literatur

- [BAT 97] „*Best Available Techniques*“ *for the Cement Industry*, CEMBUREAU, 1997
- [BDZ 03] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie (Hrsg.): *Zahlen und Daten – 2002/2003*. Köln (2003)
- [BUC 80] Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix. 7th Int. Congr. Chem. Cem., Principal Reports I. Paris: Editions Septima, I.1/3-I.1/43, 1980
- [ECK 95] Eckert, C.: *Möglichkeiten zur Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie bei Einsatz von sulfidhaltigem Rohmaterial*. Diplomarbeit, TU Clausthal, Fakultät für Hüttenwesen und Maschinenwesen (1995)
- [BIS 03] *Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen*. Novellierte Fassung der 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutz, 14.08.2003
- [IPP 01] Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC: *Reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industries*. European Commission (Hrsg.). - [Sevilla]: European Commission, 2001
- [FIZ 96] Forschungsinstitut der Zementindustrie: *Gutachtliche Stellungnahme zur Entstehung und Minderung rohmaterialbedingter SO<sub>2</sub>-Emissionen bei Drehofenanlagen der Zementindustrie*. Technischer Bericht Zt-Tb-88 (1996)
- [GLI 83] Glinka. U.: *Trockensorptionsverfahren – MVA Oberhausen*. Vortrag zum II. Symposium „Rauchgasreinigung“ der deutschen Babcock Anlagen AG, Oberhausen, 1983
- [GME 61] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium Teil B, 8. Aufl.*; Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1961)
- [GOE 60] Goes, C.: *Über das Verhalten der Alkalien beim Zementbrennen*. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 24 (1960)
- [GOL 81] Goldmann, W., Kreft, W., Schütte, R.: *Cyclic phenomena of sulphur in cement kilns*. World Cement Technology 12 (1981), Nr. 9, S. 424-430
- [HAN 03] Hansen, J. P.: *SO<sub>2</sub> Emissions from Cement Production*. Dissertation Technical University of Denmark, 2003
- [HAU 76] Haury, G.: *Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Schwefeldioxid an Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen*. Dissertation Universität Heidelberg, 1976

- [HOH 68] Hohmann H., Lünse, B.: *Über das Verhalten von Zementrohmehl-Granalien bei der Trocknung in einer SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre*. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Weimar, 15 (1968), Nr. 6, S. 661-666
- [HOH 67] Hohmann H., Huckauf, H.: *Kalkstein-Mahl trocknungsanlagen zur Entfernung von SO<sub>2</sub> aus Ab- und Rauchgasen*. Chemie-Technik 19, (1967), Nr. 9
- [HOH 66] Hohmann, H.: *Über den Zustand adsorbierten Wasserdampfes auf Kalksteinoberflächen*. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Weimar, 13 (1966)
- [HUE 86] Hünlich, T.: *Sorptionskinetik von SO<sub>2</sub> aus Verbrennungsabgasen bei niedrigen Temperaturen*. Dissertation TU Clausthal, 1986
- [KLI 84] Klingspor, J., Strömberg, A., Karlsson, H. und Bjerle, I.: *Similarities between lime and limestone in wet-dry scrubbing*. Chem. Eng. Process., 19 (1984), S. 239-247
- [KRA 01] Krähner, A., Hohmann, H.: *Lösungsansätze zur Minderung von SO<sub>2</sub>-Emissionen bei Einsatz sulfidhaltiger Rohstoffe im Zementherstellungsprozess*. Teil 1: Zement-Kalk-Gips 54 (2001), Nr. 1, 10-19, Teil 2: Zement-Kalk-Gips 54 (2001), Nr. 3, 130-137
- [KRE 83] Kreft, W., Schütte, R.: *Alkalien, Schwefel, Chlor-Kreislaufverhalten und Emission*. Polysius teilt mit 97, 1983
- [LOC 00] Locher, F. W.: *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, ISBN 3-7610-0400-2, 2000
- [LOC 78] Locher, F. W.: *Verfahrenstechnik und Zementeigenschaften*. Zement-Kalk-Gips 31 (1978) Nr. 6, S. 269-277
- [MEH 88] Mehlmann, M.: *Untersuchungen der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung*. Dissertation TU Clausthal, 1988
- [NIE 91] Nielsen, P. B.: *Die SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen bei modernen Zementdrehofenanlagen mit Blick auf zukünftige Verordnungen*. Zement-Kalk-Gips 39 (1991), Nr. 9, S. 449-456
- [POL 69] Pollitt, H. W. W., Brown, A. W.: *The distribution of alkalies in Portland cement clinker*. Proc. 5<sup>th</sup> Intern. Symp. Chem. Cem., Tokio 1969, Supp. Paper I-126, S. 322-333
- [RIC 60] Ricke W.: *Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels*. Geochimica et Cosmochimica Acta 21, 1960, S. 35-80
- [ROE 91] Roempp, H.: *Römpp Chemie Lexikon*. 9. Auflage, Stuttgart, Thieme Verlag

- [ROE 91] Rösler, H. J.: *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstofftechnik, 5. Auflage, Leipzig 1991
- [SCH 00] Schneider M., Hoenig V., Hoppe, H.: *Anwendung der „Best Available Techniques“ (BAT) in der deutschen Zementindustrie*. Zement-Kalk-Gips 53 (2000), Nr.1, S. 1-11
- [SCH 86] Schmidt, K.D., Gardeik, H.O., Ruhland, W.: *Verfahrenstechnische Einflüsse auf die SO<sub>2</sub>-Emission aus Drehofenanlagen*. Zement-Kalk-Gips 39 (1986), Nr. 2, S. 93-101
- [SEE 86] Seeker, W., Chen, S., Kramlich, J., Greene, S. und Overmoe, B.: *Fundamental studies of low-temperature sulfur capture by dry calcitic sorbent injection*. Joint Symposium of dry SO<sub>2</sub> and simultaneous SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Control Technologies, (Vol. 2), EPA-600/9-86-029b, U. S. Environmental Protection Agency NTIS PB87-120457 (1986)
- [SAK 81] Skalny, J., Klemm, W. A.: *Alkalis in clinker: origin, chemistry, effects*. In: Proc. of the 5<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate-Reaction, Kapstadt 30. März – 3. April 1981
- [SPR 92] Sprung, S.: *Umweltentlastung durch Verwertung von Sekundärrohstoffen*. Zement-Kalk-Gips 45 (1992), Nr. 5, S. 213-221
- [SPR 85] Sprung, S.: *Einflüsse der Verfahrenstechnik auf die Zementeigenschaften*. Zement-Kalk-Gips 38 (1985) Nr. 10, S. 577-585
- [SPR82] Sprung, S.: *Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung*. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 43 (1982)
- [SPR 64] Sprung, S.: *Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker*. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 31 (1964)
- [SUE 70] Sülzer, B.: *Untersuchungen zur Reaktion von CaO mit CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> unter nicht-isothermen Bedingungen im Hinblick auf eine Entfernung von SO<sub>2</sub> aus Feuerungsabgasen*. Dissertation RWTH Aachen, 1970
- [STR 87] Strauß, F., Steinbiß, E., Wolter, A.: *Messung der Verweilzeiten in Zementbrennanlagen mit Hilfe von Radionukliden*. Zement-Kalk-Gips 40 (1987), Nr. 9, S. 441-446
- [SYL 78] Sylla, H.-M.: *Einfluss der Ofenatmosphäre beim Brennen von Zementklinker*. Zement-Kalk-Gips 31 (1978), Nr. 6, S. 291-293
- [SYL 77] Sylla, H.-M.: *Ansatzbildung durch Salzschnmelzen*. Zement-Kalk-Gips 30 (1977), Nr. 9, S. 487-494

- [SYL 75] Sylla, H.-M.: *Einfluss der Klinkerkühlung auf Erstarren und Festigkeit von Zement*. Zement-Kalk-Gips 28 (1975) Nr. 9, S. 357-362
- [SYL 74] Sylla, H.-M.: *Untersuchungen zur Bildung von Ansatzringen in Zementdrehöfen*. Zement-Kalk-Gips 27 (1974), H. 10, S. 499-508
- [TIS 02] *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft*, 24.07.2002
- [WEB 60] Weber, P.: *Wärmeübertragung im Drehofen unter Berücksichtigung der Kreislaufvorgänge und der Phasenneubildung*. Sonderausgabe Nr. 9 Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden (1960)
- [VDZ 96] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 1993-1996* Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke, 1996
- [VDZ 99] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 1996-1999* Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke, 1999
- [VDZ 02] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch 2002*. 50. Ausg. – Düsseldorf: Verl. Bau + Technik, 2002. ISBN 3-7640-427-4
- [VDZ 03] Verein Deutscher Zementwerke, Ausschuss Verfahrenstechnik, Arbeitskreis SO<sub>2</sub>-Minderung/Stoffkreisläufe (Hrsg.): *Merkblatt SO<sub>2</sub>-Minderung/Stoffkreisläufe 01/04*. Veröffentlicht im VDZ-Intranet
- [VDZ 04] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2003*, Verein Deutscher Zementwerke, 2004
- [VOS 71] Vosteen, B.: *Die thermische Wirksamkeit von Zementrohmehl-Vorwärmern*. Teil I: *Zur Frage des Temperatenausgleichs in Rohr-Abscheider-Stufen und Kammer-Stufen*. Zement-Kalk-Gips 24 (1971), Nr. 7, S. 301-311
- Teil II: *Zur Berechnung des thermischen Wirkungsgrades und des kalorischen Gütegrades von Rohr-Abscheider-Vorwärmern und Kammer-Vorwärmern*. Zement-Kalk-Gips 27 (1971), Nr. 8, S. 349-358
- Teil III: *Diagramme für den thermischen Wirkungsgrad und den kalorischen Gütegrad von Rohr-Abscheidern und Kammer-Vorwärmern*. Zement-Kalk-Gips 24 (1971), Nr. 9, S. 431-437
- [ZUN 02] Zunzer, U.: *Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess*. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 63 (2002)

## **9 Anhang**

Anhang A - Tafeln

Anhang B - Bilder

## Anhang A - Tafeln

Tafel A 1: Technische Angaben zu den eingesetzten Gasanalysatoren

Messgas	CO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO/NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>
Gasanalysator	Uras 14 advanced optima				O <sub>2</sub> -Sensor Hartmann&Braun
	Ultramat 22 P Siemens		Ultramat 5E-2R Siemens		Magnos 6 G Hartmann & Braun
Messprinzip	nichtdisp. Infrarot-(IR)-Absorption				elektrochemisch
					paramagnetisches Verhalten des O <sub>2</sub>
Messbereich	ppm	Vol.-%	mg/ m <sup>3</sup>	mg/ m <sup>3</sup>	Vol.-%
	0-4000	0-40	0-3000	0-4000	0-25
	0-500	0-50	0-2000	0-1000	0-10
Messausgang	0 bis 20 mA		0 bis 20 mA		0 bis 20 mA
Zulässige Messgas-temperatur	0 bis 45 °C		0 bis 60 °C		5 bis 50 °C
Messgasdurchfluss	1 bis 3 l/ min		0.5 bis 2 l/ min		0.5 bis 1.5 l/ min

Tafel A 2: Chemische Zusammensetzung der Ofenmehle, glühverlusthaltige Werte

			Ofenmehl			
			Z2	Z4	Z5	R1
Chemische Zusammensetzung	SiO <sub>2</sub>	M.-%	14.02	14.04	13.04	13.79
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.29	3.73	3.24	3.63
	TiO <sub>2</sub>		0.16	0.18	0.16	0.18
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.08	0.06	0.05	0.05
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.03	1.27	1.50	1.62
	MnO <sub>2</sub>		0.04	0.03	0.02	0.08
	CaO		43.32	42.65	43.67	40.78
	MgO		0.57	0.92	1.52	2.92
	K <sub>2</sub> O		0.58	0.68	0.79	0.70
	Na <sub>2</sub> O		0.11	0.08	0.12	0.27
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> als SO <sub>3</sub>		0.15	0.23	0.31	0.10
	S <sup>2-</sup> als SO <sub>3</sub>		0.38	0.55	0.48	0.30
	Cl <sup>-</sup>		0.01	0.03	0.02	0.01
	LOI*		36.41	35.96	35.37	35.77
Glüh-verlust	H <sub>2</sub> O		1.61	1.45	1.26	1.12
	CO <sub>2</sub>		34.55	34.51	34.11	34.65
	C		0.22	0.45	0.19	0.13

\*LOI: Glühverlust gesamt, Loss on Ignition

Tafel A 3: SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Ofenmehlen

Ofen- mehl*	maximal bei Sulfidoxidation freisetzbare Menge SO <sub>2</sub>	aus Ofenmehl freigesetzte SO <sub>2</sub> -Menge	Freisetzungsrate FR
	mg SO <sub>2</sub> / kg Ofenmehl		%
Z2	3000	1435	48
Z4	4400	3480	79
Z5	3800	3100	82
R1	2400	1050	44
A	3300	2230	68
C	3500	1654	47
D	3800	1815	48
E	4200	2311	55
F	1400	64	5

\* Daten der Anlagen A, C, D, E, F aus [ECK 95]

Tafel A 4: SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rohgas und nach Verdampfungskühler unter verschiedenen Betriebsbedingungen, Ofenanlage R1

Strang	Messung Nr.	VDK-Temperatur hoch (ca. 200 °C)		VDK-Temperatur tief (ca. 150 °C)	
		SO <sub>2</sub> vor VDK	SO <sub>2</sub> nach VDK	SO <sub>2</sub> vor VDK	SO <sub>2</sub> nach VDK
		mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> bezogen auf 10 Vol.-% O <sub>2</sub>			
Strang I (4 Vol.-% O <sub>2</sub> )	1	386	501	352	421
	2	424	453	415	391
	3	563	458	-	-
	MW*	494	471	384	391
Strang II (7 Vol.-% O <sub>2</sub> )	1	225	454	390	434
	2	294	449	396	477
	3	277	456	416	393
	MW*	265	453	401	434

\* MW: Mittelwert

Tafel A 5: Betriebsbedingungen der Rohmühlen

Parameter	Einheit	Werk Z1	Werk Z3	
Mühlentyp		WM	WM	KM
Gastemperatur vor Mühle	[°C]	195 - 220	250 -260	240
Gasfeuchte nach Mühle	[g/m <sup>3</sup> ]	110 -129	155 - 174	164
SO <sub>2</sub> vor Mühle, Strang I	[mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> i.N.]	934 – 967	615 - 625	1130
SO <sub>2</sub> vor Mühle, Strang II	[mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> i.N.]	615 - 733	-	-
SO <sub>2</sub> nach Mühle	[mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> i.N.]	185 - 278	320 - 330	500
O <sub>2</sub> nach Mühle	[Vol.-%]	8,2 - 8,3	8, 0	15,0
Gasverweilzeit	[s]	4,1 - 4,5	3,9	3,3
Massenstrom Mergel	[t/h]	184	115 - 121	18
Massenstrom Kalkstein	[t/h]	54 – 57	73 - 77	7
Massenstrom Fertiggut	[t/h]	243 - 249	192 - 199	15



Tafel A 6: Durchschnittliche Ein- und Ausgaben der Bilanzen an den Walzenschüsselmöhlen, differenziert nach der Bindungsform des Schwefels

Anlage Z1	Schwefel gesamt	davon			
		Sulfid	Sulfat	Sulfit	SO <sub>2</sub>
	[M.-% SO <sub>3</sub> ]	[%]			
Schwefeleinnahmen:					
Mergel	54	64	36	<sup>1)</sup>	-
Kalkstein	2	43	57	<sup>1)</sup>	-
Rohgas	19	-	-	-	100
Rohgasstaub	25	31	31	38	-
gesamt	100	43	29	9	19
Schwefelausgaben:					
Fertiggut	94	46	38	16	-
Möhlenabgas <sup>2)</sup>	6	-	-	-	100
gesamt	100	43	36	15	6

Anlage Z3	Schwefel gesamt	davon			
		Sulfid	Sulfat	Sulfit	SO <sub>2</sub>
	[M.-% SO <sub>3</sub> ]	[%]			
Schwefeleinnahmen:					
Mergel	69	82	18	<sup>1)</sup>	-
Kalkstein	7	83	17	<sup>1)</sup>	-
Rohgas	13	-	-	-	100
Rohgasstaub	11	40	43	17	-
gesamt	100	67	18	2	13
Schwefelausgaben:					
Fertiggut	93	66	26	8	-
Möhlenabgas <sup>2)</sup>	7	-	-	-	100
gesamt	100	61	24	7,5	7,5

<sup>1)</sup> unterhalb der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens von 0,03 M.-%

<sup>2)</sup> Staub nach EGR vernachlässigt

Tafel A 7: SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasstrom vor und nach Hauptfilter unter verschiedenen Betriebseinstellungen

Betriebsweise der Ofenanlage	Messung Nr.	Ca(OH) <sub>2</sub> -Aufgabe WT	Gastemperatur nach Filter	SO <sub>2</sub> -Konzentration im Gasstrom	
		t/h	°C	vor Hauptfilter	nach Hauptfilter
				mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> , 10 Vol.-% O <sub>2</sub>	
Verbundbetrieb	1	1,7	85	27	38
	2			32	43
	3			70	19
	MW			43	34
	1	0	85	361	374
	2			383	400
	3			-	-
	MW			372	387
Direktbetrieb	1	0,7	140	493	507
	2			550	596
	3			499	564
	MW			514	556

MW: Mittelwert

Tafel A 8: SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasstrom vor und nach Bypassfilter unter verschiedenen Betriebseinstellungen

Messung Nr.	Ca(OH) <sub>2</sub> -Aufgabe	Temperatur nach Filter	SO <sub>2</sub> -Konzentration im Gasstrom	
	t/h	°C	vor Bypassfilter	nach Bypassfilter
			g SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> , 10 Vol.-% O <sub>2</sub>	
1	0,29	160	8,6	8,2
2			9,5	9,0
MW			9,1	8,6
1	0,06	160	6,1	6,2
2			5,3	5,1
MW			5,7	5,7
1	0	160	11,0	11,4
2			10,3	9,5
3			9,4	8,4
MW			10,2	9,8
1	0	220	11,0	8,9
2			10,7	11,7
3			14,3	13,5
MW			12,0	11,4

MW: Mittelwert

## Anhang B – Bilder

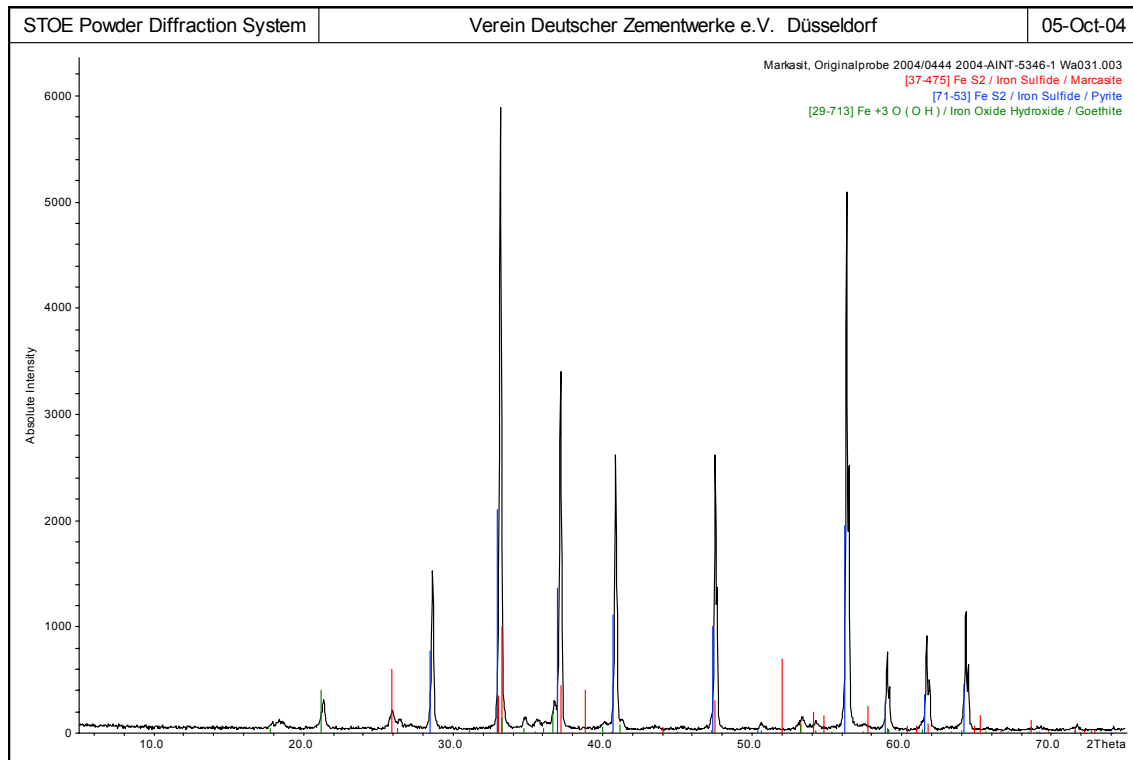


Bild B 1: Röntgenbeugungsdiagramm des Markasits

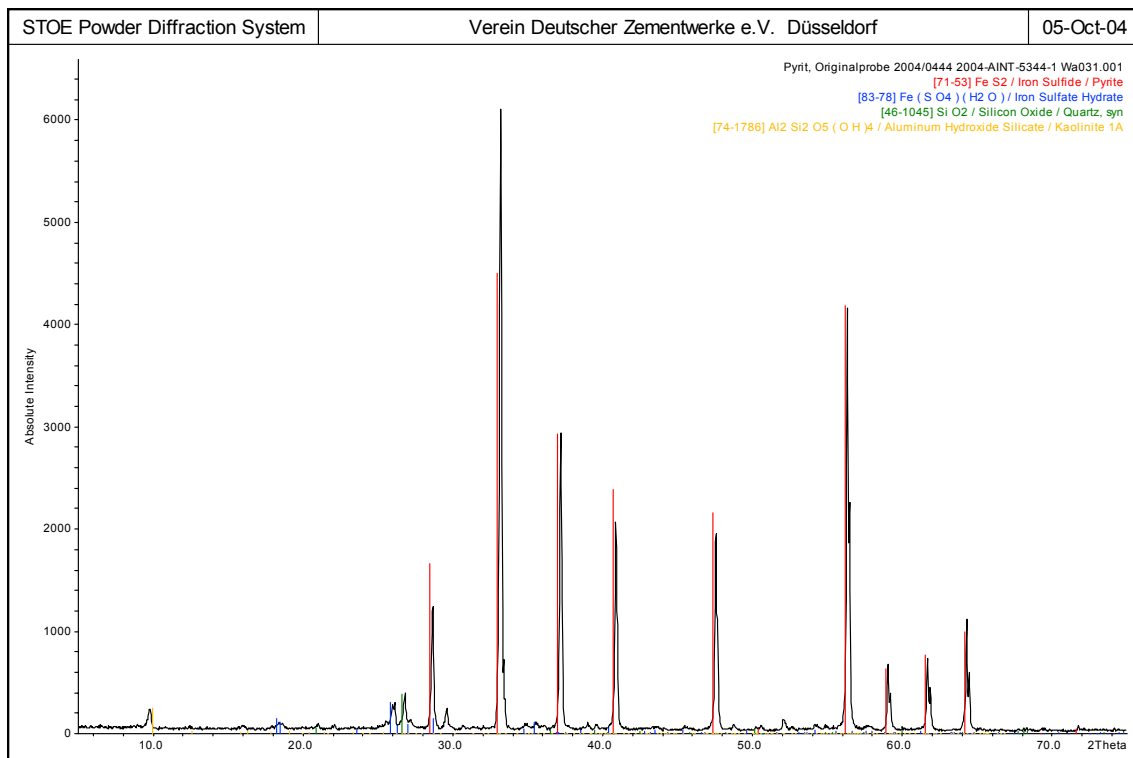


Bild B 2: Röntgenbeugungsdiagramm des Pyrits

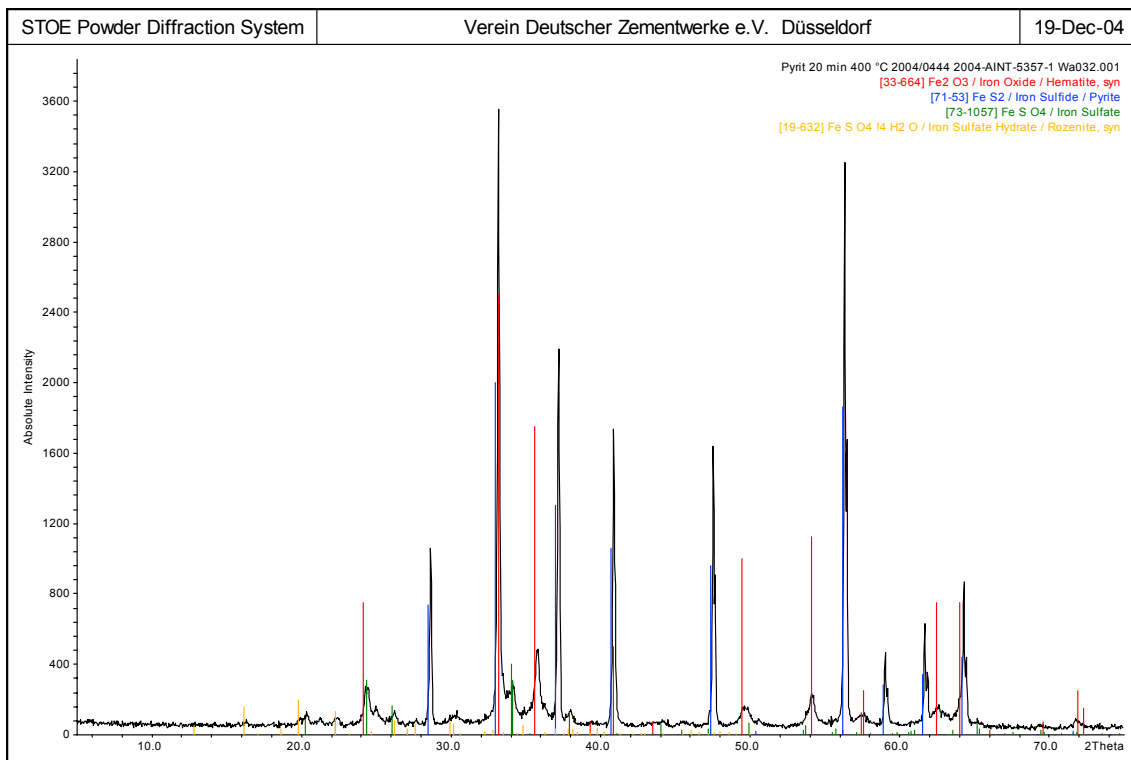


Bild B 3: Röntgenbeugungsdiagramm des Pyrits, nach 20 min Temperung bei 400 °C

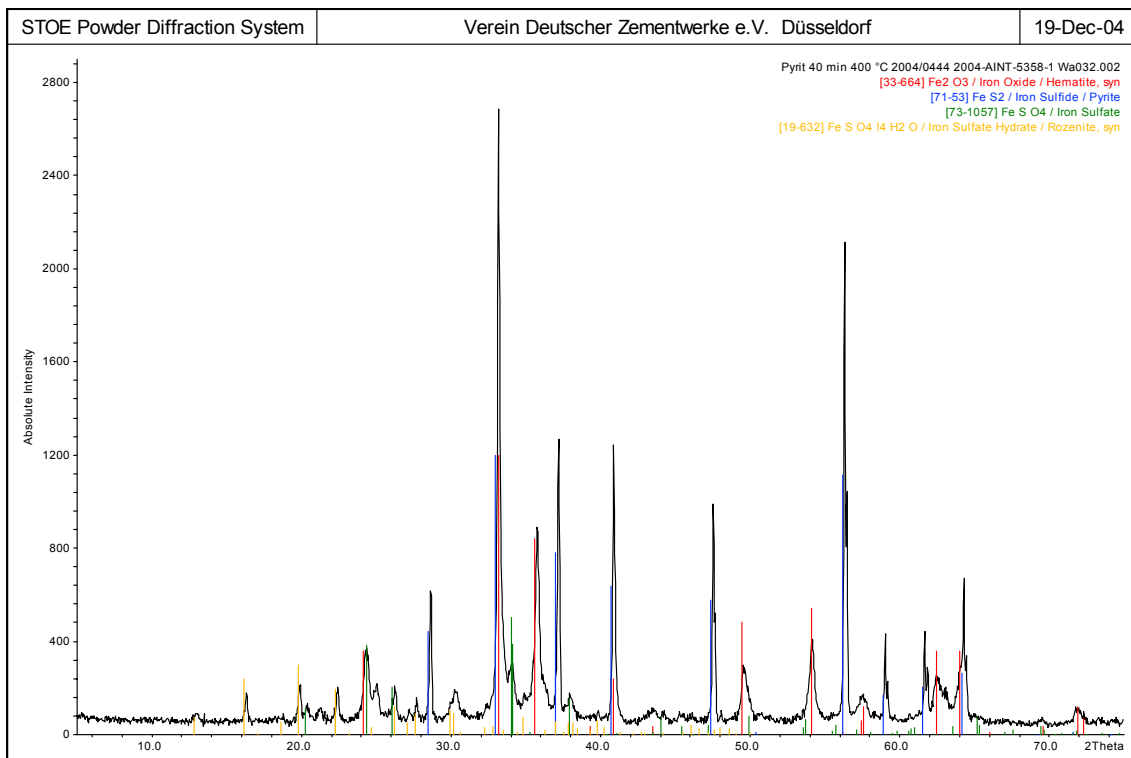


Bild B 4: Röntgenbeugungsdiagramm des Pyrits, nach 40 min Temperung bei 400 °C

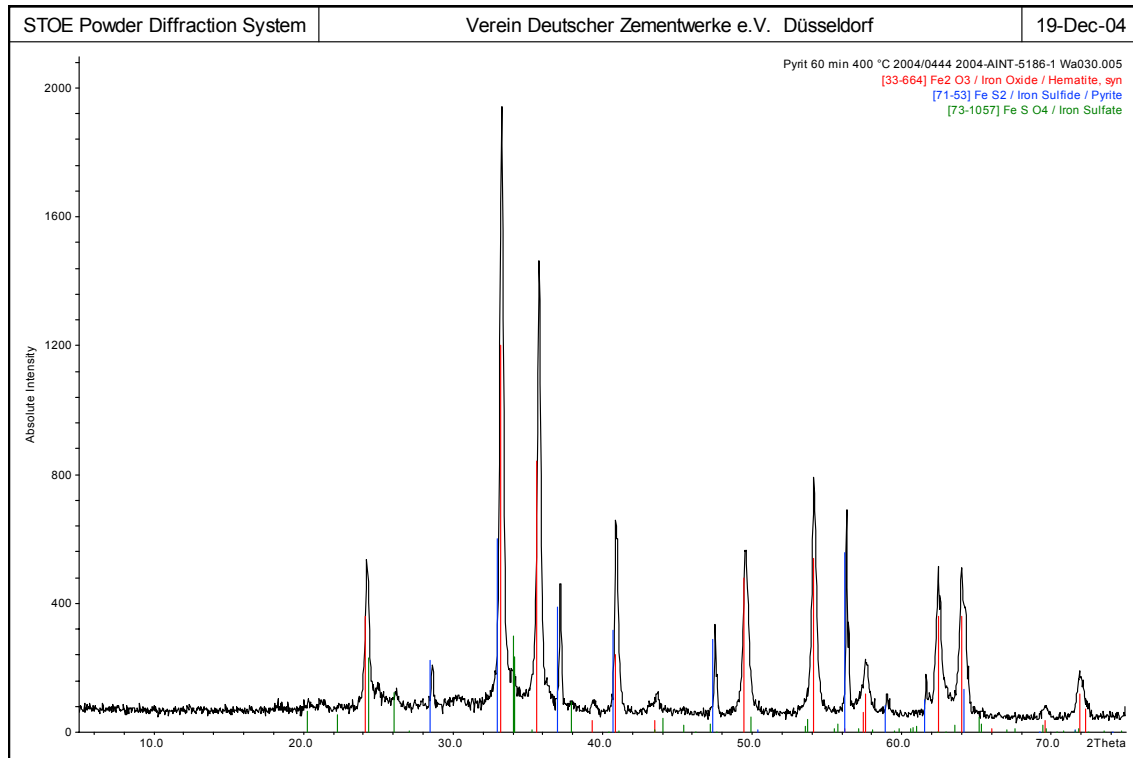


Bild B 5: Röntgenbeugungsdiagramm des Pyrits, nach 60 min Temperung bei 400 °C

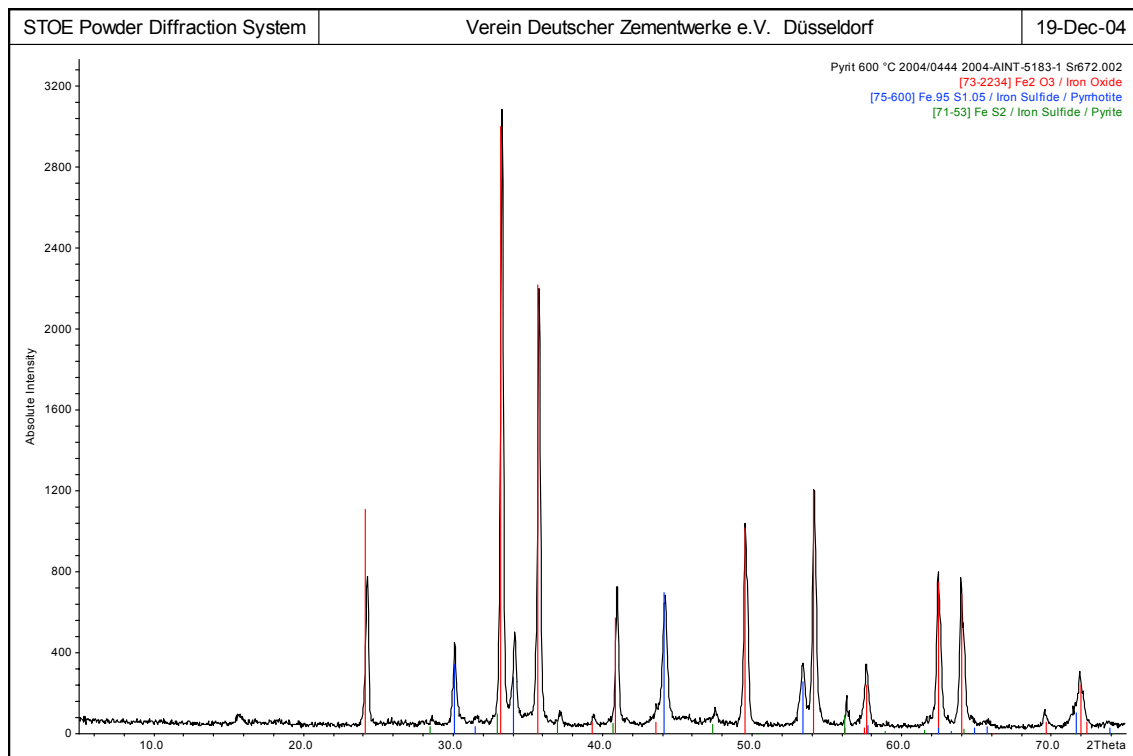


Bild B 6: Röntgenbeugungsdiagramm des Pyrits, nach 60 min Temperung bei 600 °C

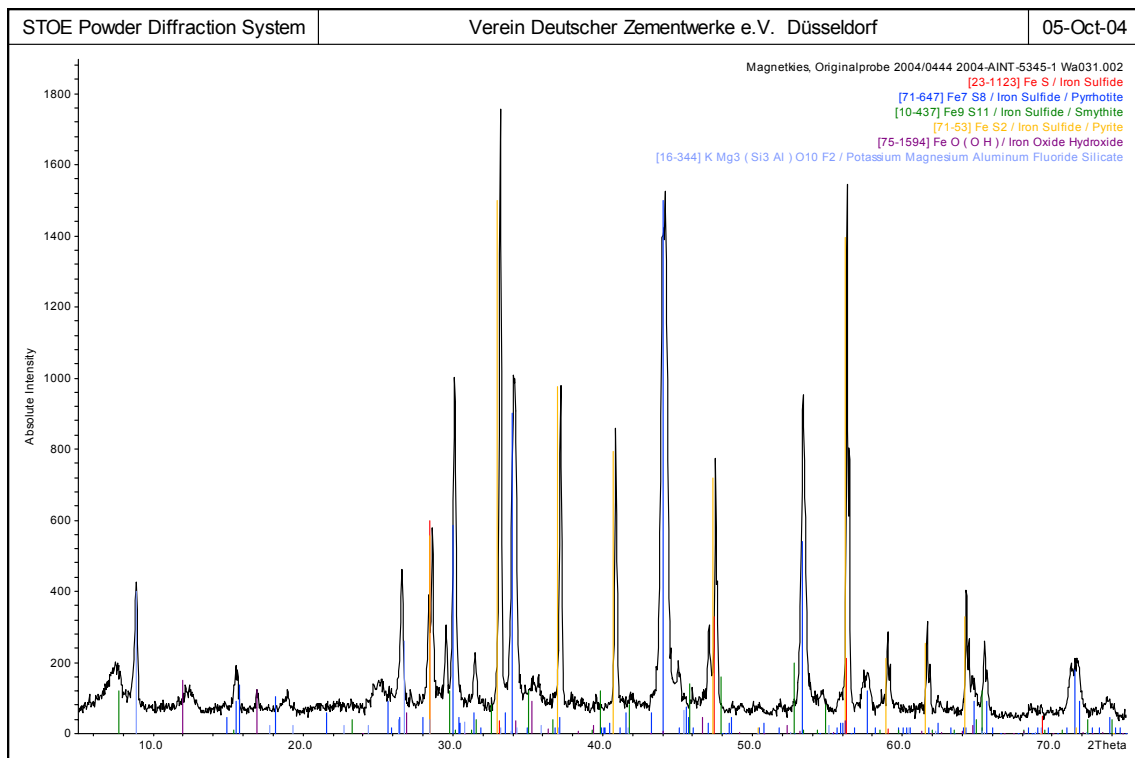


Bild B 7: Röntgenbeugungsdiagramm des Magnetkieses

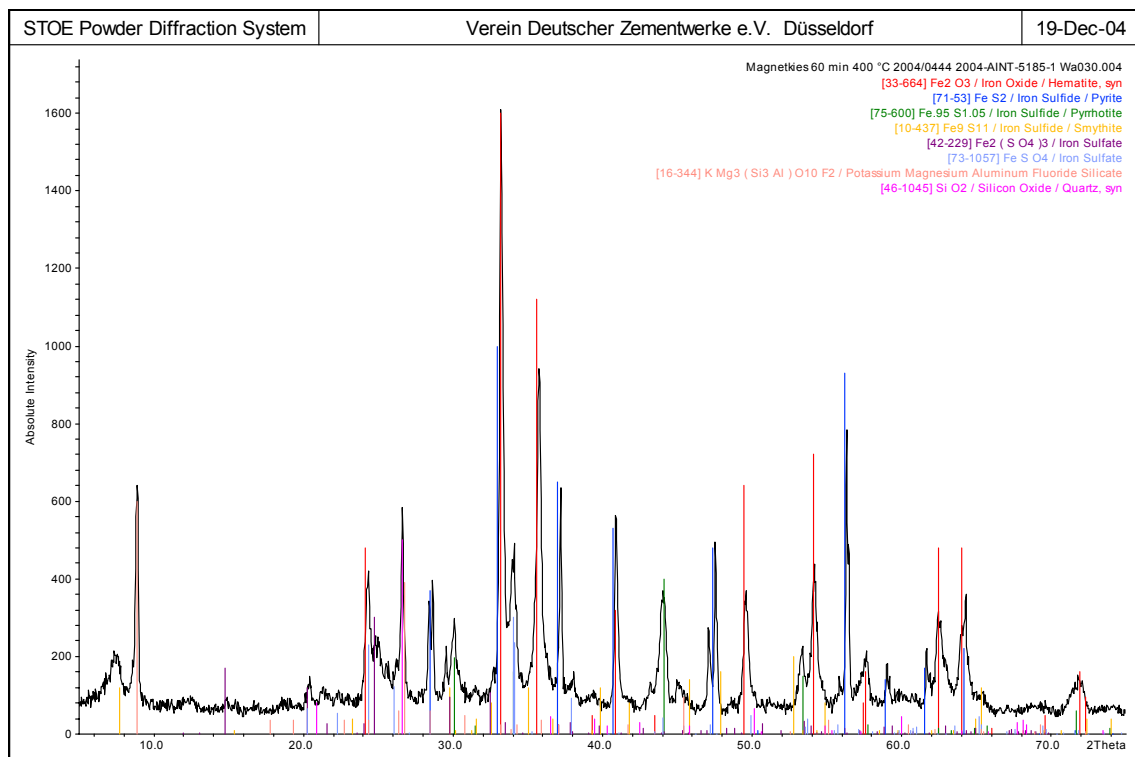


Bild B 8: Röntgenbeugungsdiagramm des Magnetkieses, nach 60 min Temperung bei 400 °C

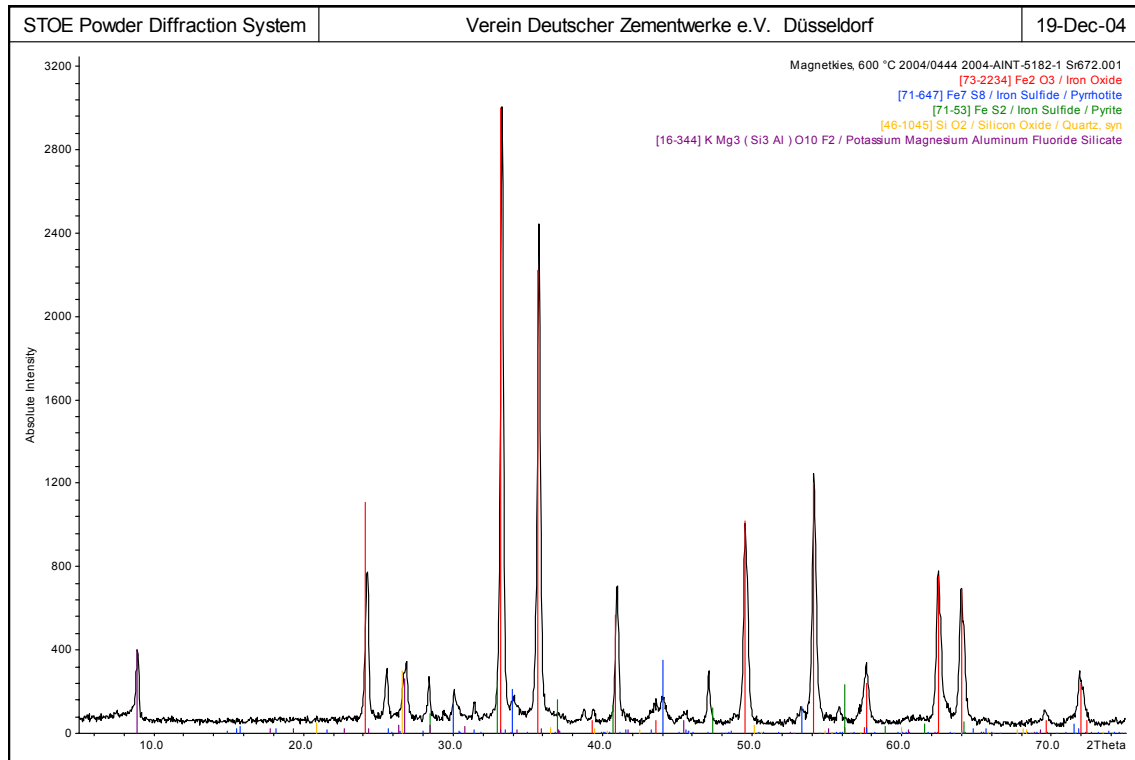


Bild B 9: Röntgenbeugungsdiagramm des Magnetkieses, nach 60 min Temperung bei 600 °C

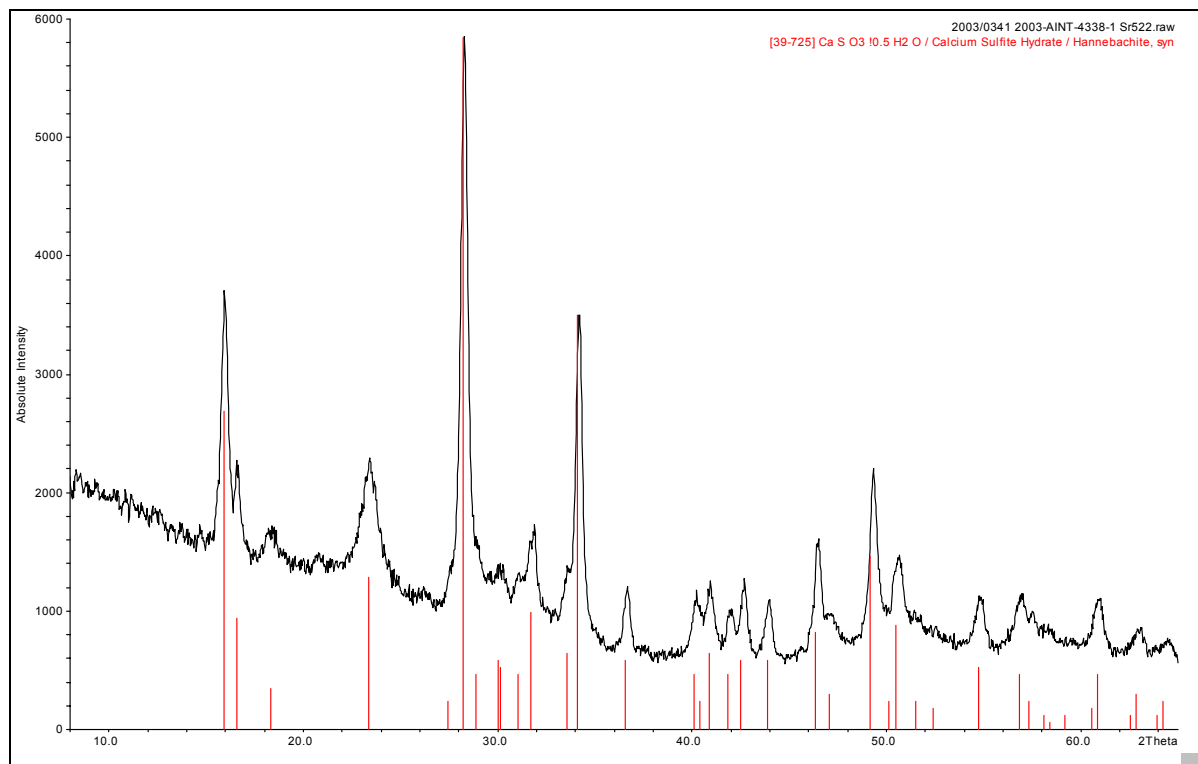


Bild B 10: Röntgenbeugungsdiagramm des synthetisierten Calciumsulfits

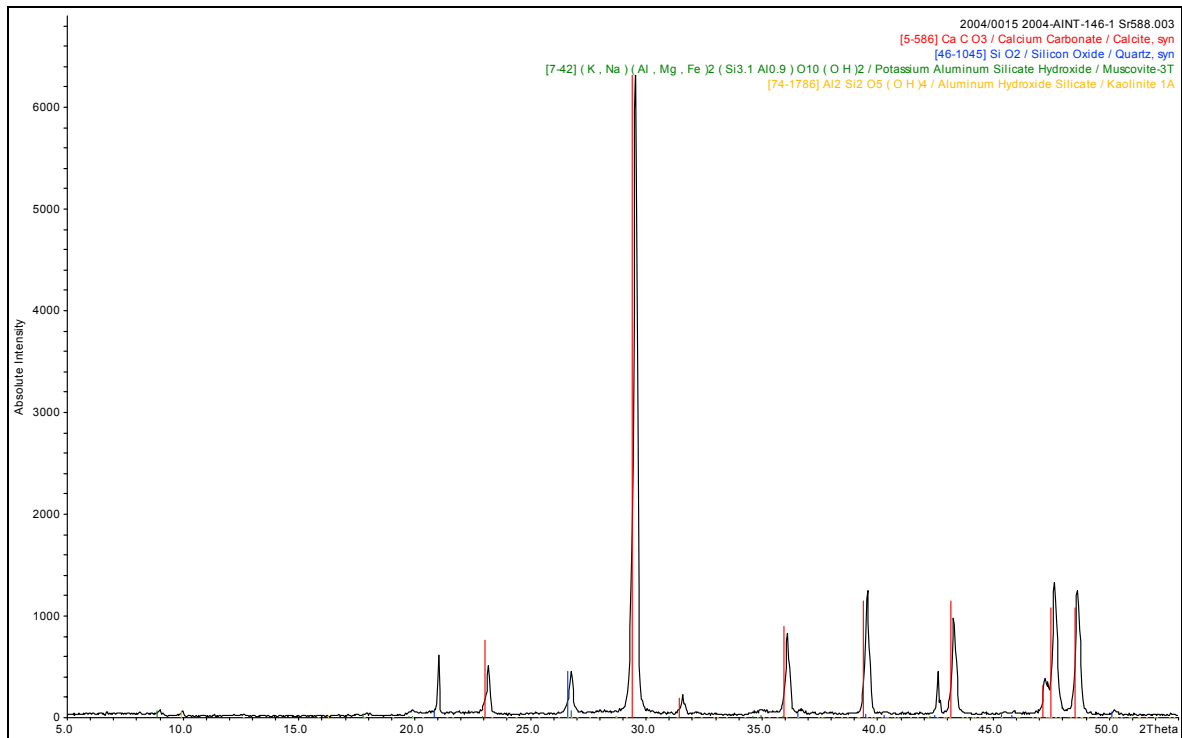


Bild B 11: Röntgenbeugungsdiagramm des Ofenmehls Z2

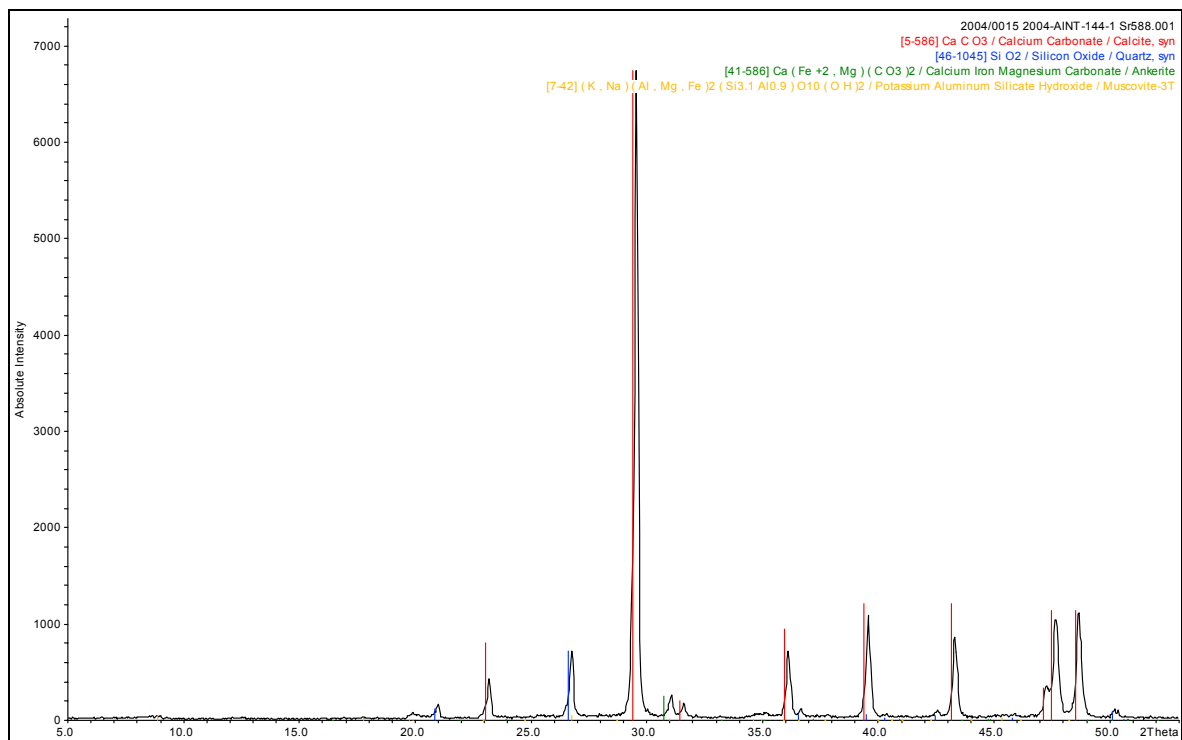


Bild B 12: Röntgenbeugungsdiagramm des Ofenmehls Z4



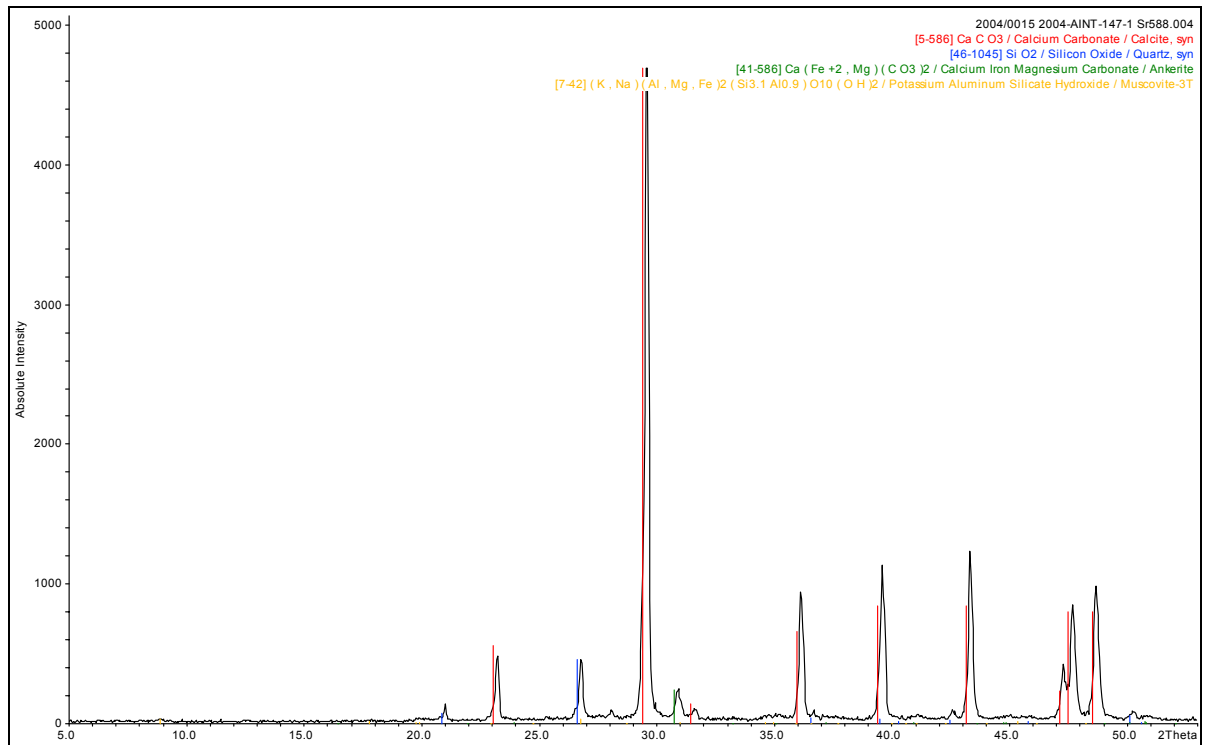


Bild B 13: Röntgenbeugungsdiagramm des Ofenmehls Z5

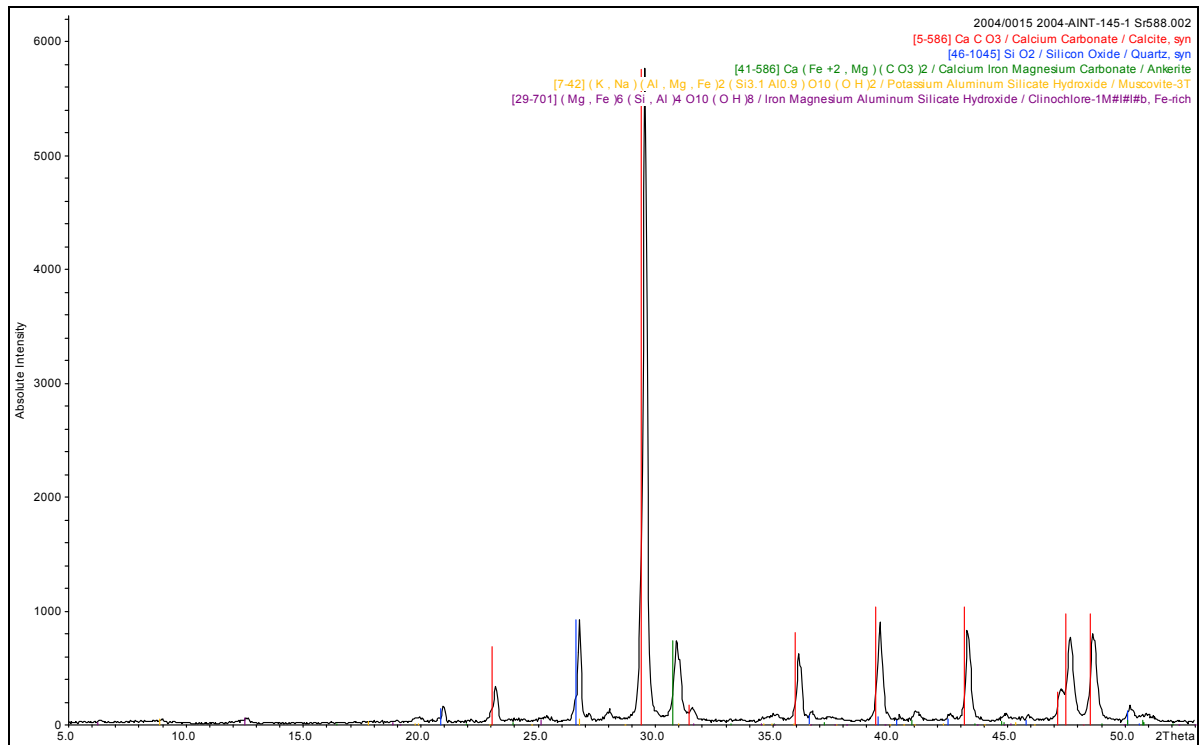


Bild B 14: Röntgenbeugungsdiagramm des Ofenmehls R1

## **Lebenslauf**

Name: Torsten Seidler  
Geburtsdatum: 05.11.1967  
Geburtsort: Hannover  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1974-1978 Grundschohle in Hannover  
1978-1980 Orientierungsstufe Süd, Springe  
1980-1988 Otto-Hahn-Gymnasium, Springe

### Wehrdienst:

1988-1990 Soldat auf Zeit  
im Luftwaffenausbildungsregiment 1,  
Luftwaffenstaffel II, Goslar

### Studium:

1990-1998 Technische Universität Clausthal  
Studiengang Steine und Erden

### Berufliche Tätigkeit

1998-2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im  
Forschungsinstitut der Zementindustrie  
seit 2004 Beratungsingenieur bei Holcim Group Support Ltd